

(30) Données relatives à la priorité:

98/14272

## ON MONDIALE DE LA PROPRIETE INTELLECTI



### DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets 7:	l:	(11) Numéro de publication internationale:	WO 00/29457
C08F 220/24, D06M 15/277	A1	(43) Date de publication internationale:	25 mai 2000 (25.05.00)

- (21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/02744
- (22) Date de dépôt international: 9 novembre 1999 (09.11.99)
- 13 novembre 1998 (13.11.98) FR
- (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): ELF ATOCHEM S.A. [FR/FR]; 4/8, cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): TEMBOU NZUDIE, Denis [FR/FR]; 10, parc Maubuisson, F-27470 Serquigny (FR). JUHUE, Didier [FR/FR]; 89ter, rue Edouard Vaillant, F-92300 Levallois-Perret (FR). CORPART, Jean-Marc [FR/FR]; 3, allée des Erables, F-95110 Sannois (FR).
- (74) Représentant commun: ELF ATOCHEM S.A.; Sarraf, Tarec, Département Propriété Industrielle, Cours Michelet - La Défense 10, F-92091 Paris La Défense Cedex (FR).
- (81) Etats désignés: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

#### Publiée

Avec rapport de recherche internationale.

- (54) Title: POLYMERS FLUORINATED BY POLYMERISATION IN MINI-EMULSION
- (54) Titre: POLYMERES FLUORES PAR POLYMERISATION EN MINIEMULSION

#### (57) Abstract

The invention concerns a method for preparing fluorinated polymers by polymerisation in a mini-emulsion of a mixture of fluorinated and non-fluorinated monomers in the absence of organic solvent. Said polymerisation method enables to obtain an aqueous emulsion of coagulum-free fluorinated polymers.

#### (57) Abrégé

L'invention décrit un procédé de préparation de polymères fluorés par polymérisation en miniémulsion d'un mélange de monomères fluorés et non fluorés en absence de solvant organique. Ce procédé de polymérisation permet l'obtention d'émulsion aqueuse de polymères fluorés sans coagulum.

### UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL AM AT AU AZ BA BB BE BF BG BJ BR CF CG CH CI CM CN CU CZ DE DK EE	Albanie Arménie Autriche Australie Azerbaīdjan Bosnie-Herzégovine Barbade Belgique Burkina Faso Bulgarie Bénin Brésil Bélarus Canada République centrafricaine Congo Suisse Côte d'Ivoire Cameroun Chine Cuba République tchèque Allemagne Danemark Estonie	ES FI FR GA GB GE GN GR HU IE IL IS IT JP KE KG KP  KR LC LI LK LR	Espagne Finlande France Gabon Royaume-Uni Géorgie Ghana Guinée Grèce Hongrie Irlande Israël Islande Italie Japon Kenya Kirghizistan République populaire démocratique de Corée République de Corée Kazakstan Sainte-Lucie Liechtenstein Sri Lanka Libéria	LS LT LU LV MC MD MG MK ML MN MR MW MX NE NL NO NZ PL PT RO RU SD SE SG	Lesotho Lituanie Luxembourg Lettonie Manaco République de Moldova Madagascar Ex-République yougoslave de Macédoine Mali Mongolie Mauritanie Malawi Mexique Niger Pays-Bas Norvège Nouvelle-Zélande Pologne Portugal Roumanie Fédération de Russie Soudan Suède Singapour	SI SK SN SZ TD TG TJ TM TR TT UA UG US VN YU ZW	Slovénie Slovaquie Sénégal Swaziland Tchad Togo Tadjikistan Turkménistan Turquie Trinité-et-Tobago Ukraine Ouganda Etats-Unis d'Amérique Ouzbékistan Viet Nam Yougoslavie Zimbabwe

#### POLYMERES FLUORES PAR POLYMERISATION EN MINIEMULSION

L'invention se rapporte au domaine des émulsions aqueuses et en particulier à un procédé de préparation d'émulsions aqueuses de polymères fluorés.

5

10

15

20

25

30

35

Les copolymères fluorés sont utilisés pour diverses applications, notamment pour le traitement hydrophobe et oléophobe de différents substrats tels que textiles, cuirs, papiers. Ces copolymères fluorés sont généralement préparés par copolymérisation dans un solvant organique ou selon la technique de polymérisation en émulsion aqueuse. Pour des raisons de contraintes en matière d'environnement, ils sont généralement préparés par copolymérisation en émulsion aqueuse. Pour les applications de revêtement hydrophobe et oléophobe, ces copolymères sont obtenus à partir d'au moins un monomère acrylique perfluoré et d'au moins un monomère non fluoré, le plus souvent un acrylate ou méthacrylate d'alkyle.

La copolymérisation des monomères perfluorés selon la technique en émulsion classique est un problème techniquement difficile. En effet la forte hydrophobie de ces monomères diminue considérablement, d'une part la contribution de l'amorçage de la polymérisation dans la phase aqueuse et d'autre part, la diffusion de ces monomères des gouttes réservoir vers les particules en croissance. En raison de ces propriétés particulières des monomères acryliques perfluorés, leur mise en oeuvre pour obtenir une émulsion aqueuse nécessite l'emploi d'un solvant organique hydrosoluble. Celui-ci doit être un bon solvant des monomères et ne doit pas faire précipiter le polymère formé comme c'est le cas de certains alcools.

Le solvant le plus couramment utilisé est l'acétone (voir par exemple les brevets FR 1 532 053 ou FR 2 202 515). Cependant, les contraintes en matière de sécurité et de transport incitent un grand nombre de producteurs à commercialiser des produits sans point éclair. Il est évidemment possible, si la formulation tensio-active a été soigneusement sélectionnée, de distiller le solvant ayant servi à la copolymérisation.

Mais ceci, d'une part, diminue la productivité, induit un surcoût de consommation d'énergie et, d'autre part, confère à l'émulsion une mauvaise stabilité dans le temps.

L'emploi de solvants non inflammables tels que l'éthylène glycol, le propylène glycol et leurs dérivés est décrit dans le brevet FR 2 175 332, mais ces composés présentent généralement un mauvais pouvoir solvant et doivent être associés à de l'acétone. Dans certaines émulsions fluorées du commerce,

15

20

25

30

35

en

l'acétone a été remplacée par d'excellents solvants à haut point éclair tels que la N-méthyl pyrrolidone, la  $\gamma$ -butyrolactone. L'emploi de diols lourds tels que le dipropylène glycol, le pentanediol, l'hexanediol et le tripropylène glycol pour obtenir des émulsions acryliques fluorées sans point éclair est décrit dans le brevet JP 60.40182. Cependant, il s'avère que de telles émulsions présentent plusieurs défauts liés à la faible volatilité des solvants tels que :

le séchage difficile des articles textiles et cuir qu'il n'est pas possible de porter à haute température, et/ou

le défaut de réticulation du copolymère sur textiles, dû au séchage incomplet du solvant et à la présence de groupements hydroxyle résiduaires.

Quelles que soient les solutions apportées par l'homme du métier en terme de choix de solvant, il apparaît qu'il se pose des problèmes :

- de composés organiques volatiles induisant des risques de pollution, de sécurité et de transport si le solvant n'est pas distillable,
- de productivité et de surcoût de consommation d'énergie si la formulation comprend un solvant à bas point d'ébullition qui est distillé en fin de polymérisation.

De plus l'émulsion classique pose un problème de stabilité et de rendement dans la mesure où la polymérisation en émulsion conduit à la formation d'un taux de coagulum important (1-8 %) qu'il faut détruire.

Selon l'invention, par coagulum on entend, le polymère sous forme de floc, non stabilisé et qui sédimente dans le réacteur de polymérisation, par opposition au polymère présent dans la particule de latex et qui est stabilisé de façon colloïdale par des tensio-actifs.

Le problème que cherche à résoudre l'invention est la mise au point d'une émulsion aqueuse de polymères fluorés ne contenant pas de composés organiques volatils, stable et sans coagulum tout en respectant les exigences industrielles telles que l'économie d'énergie et la productivité.

La solution a été trouvée grâce à une combinaison particulière consistant

- 1) l'utilisation d'un procédé dit procédé de polymérisation en miniémulsion sans l'utilisation de cosolvant organique, et
- 2) le choix judicieux d'un mélange de monomères contenant impérativement de l'acrylamide ou un de ses dérivés.

Le procédé repose sur une première étape d'émulsification spécifique du mélange eau/monomères/tensioactifs, à l'aide d'un moyen energétique tel que les ultra-sons, moulin colloidal, homogénéiseur haute tension, générant ainsi de fines

10

15

20

25

30

35

gouttelettes de monomères dans l'eau. L'étape d'émulsification est suivie d'une étape de polymérisation.

3

Le procédé de l'invention se distingue des procédés classiques de fabrication des émulsions perfluorées, d'une part par un taux de cosolvant organique dans la formulation inférieur à 0,2 % en poids de l'émulsion et d'autre part par un taux de coagulum inférieur à 1% en poids du poids total de monomères. Il présente ainsi l'intérêt d'être plus productif et de générer peu de composé organique volatil, source de pollution.

Ainsi, en utilisant la technique de polymérisation dite polymérisation en miniémulsion, connue dans la littérature pour la polymérisation de nombreux monomères vinyliques et acryliques et en particulier acryliques à chaîne alkyle plus ou moins longue, les monomères acryliques perfluorés peuvent être copolymérisés avec des monomères non fluorés avec les avantages suivants :

- pas d'utilisation de cosolvant organique, donc moins de composés organiques volatils, pas de perte de productivité liée à la distillation et pas de surcoût de consommation d'énergie,

- un rendement plus élevé car il ne se forme pas de coagulum même à des taux d'incorporation de monomères perfluorés élevés,

- pas d'utilisation de cotensioactif qui est un composé gras de faible solubilité dans l'eau (hexadécanol, hexadécane) couramment utilisé pour la miniémulsion (pouvant perturber les propriétés finales).

Un des objets de l'invention est un procédé d'obtention de polymères fluorés par polymérisation en miniémulsion consistant en la polymérisation d'un mélange de monomères dispersés dans l'eau et stabilisé par au moins un tensio-actif caractérisé en ce que le taux de cosolvant organique dans le milieu réactionnel est inférieure à 0,2 % en poids du poids total de l'émulsion

Par polymères fluorés selon l'invention on entend les polymères contenant au moins 20 % en poids de motifs dérivés par polymérisation d'au moins un monomère fluoré.

Le procédé de l'invention est basé sur deux étapes consistant en

a) - la mise en émulsion d'un mélange de monomères contenant :

de 20 à 99,9 % en poids d'au moins un monomère choisi parmi les monomères (méth)acryliques fluorés (A),

de 0 à 65 % en poids d'au moins un monomère choisi parmi les monomères (méth)acryliques ou vinyliques non fluorés (B),

de 0,1 à 15 % en poids d'au moins un monomère polaire (C), à l'aide de moyens énergétiques de mise en émulsion tels que les ultra-sons, moulin colloidal, homogénéiseur haute tension, et en

10

15

20

25

b) - la polymérisation dudit mélange à une température allant de 20 à 100°C à l'aide d'amorceurs radicalaires.

Les monomères A sont choisis parmi les monomères (méth)acryliques fluorés répondant aux formules suivantes :

$$R_{F}$$
—(CH<sub>2</sub>) $_{p}$ —so<sub>2</sub>—N—(CH<sub>2</sub>) $_{q}$ —o—C—C=CH<sub>2</sub>

$$R_F - SO_2 - N - (CH_2)_q - O - C - C = CH_2$$

$$R_{F}-(CH_{2})_{p}-O-C-C-C=CH_{2}$$

dans lesquelles RF représente un radical perfluoré à chaîne linéaire ou ramifiée de 2 à 20 atomes de carbone, p et q, identiques ou différents, représentent chacun un nombre entier allant de 1 à 20 et de préférence de 1 à 4, R1 représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 4 atomes de carbone, et R2 représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle.

Les monomères non fluorés (B) sont généralement des acrylates ou méthacrylates d'alkyle tels que, par exemple, le méthacrylate de butyle, le méthacrylate d'éthyl-2 hexyle et les acrylates et méthacrylates de stéaryle et de béhényle, des acrylates et méthacrylates porteurs d'enchaînement oxyéthylé comme le méthacrylate d'éthyl triglycol, des monomères vinyliques comme les chlorures de vinyle et de vinylidène, l'acétate de vinyle.

Parmi les monomères polaires (C), on peut citer les méthacrylates et acrylates de N,N-diméthylaminoéthyle ou de N-tertiobutylaminoéthyle et leurs dérivés quaternisés, les acides acrylique et méthacrylique, les monomères porteurs de groupe acide sulfonique ou hydroxyle tels que les acrylates et méthacrylates d'hydroxyéthyle ou hydroxypropyle.

Des agents réticulants sont généralement utilisés pour fixer le copolymère sur le support et le rendre insoluble dans les solvants. Il s'agit de dérivés d'acrylamide comme le N-méthylolacrylamide et le N-méthylolméthacrylamide, ou d'acrylate ou de méthacrylate de chloro hydroxy propyle.

Les tensio-actifs utilisés sont anioniques ou cationiques tels que les dérivés sulfosuccinates et ammonium quaternaires, par exemple le bis-tridecyl-sulfosuccinate de sodium.

10

15

20

25

30

35

Ils sont associés ou non à des tensio-actifs non ioniques.

Les masses moléculaires sont réglées à l'aide d'agents de transfert de chaîne tels que des mercaptans ou par la technique d'introduction des monomères. La copolymérisation peut être amorcée entre 20 et 140°C au moyen d'amorçeurs hydrosolubles ou organosolubles de type peroxyde (comme l'eau oxygénée) ou persels (comme les persulfates) ou du type azo tel que l'acide 4,4'azo bis (cyano-4 pentanoïque) ou le chlorhydrate d'azo-bis (amidino propane), ou l'azobisisobutyronitrile.

La polymérisation est précédée d'une étape d'émulsification du mélange comprenant les monomères, l'eau et les tensio-actifs. Il est important de réaliser cette émulsification par des moyens énergiques de mise en émulsion, comme les ultra-sons ou les homogénéiseurs du type Manton-Gaulin et moulin colloidal. L'énergie mécanique apportée par ces appareils permet de cisailler le mélange et de former des fines gouttelettes de monomère stabilisées par le tensio-actif. Ces fines gouttelettes de monomères sont des sites de polymérisation générant des particules de polymère de tailles comparables (50 - 500 nm).

Après la mise en émulsion, la polymérisation peut être réalisée en utilisant indifféremment les procédés classiquement employés pour la polymérisation en émulsion : procédé batch, semi continu ou continu.

Les émulsions de polymères fluorés selon l'invention peuvent être utilisées pour le traitement hydrophobe et oléophobe d'une grande variété de supports, tels que textiles, moquettes, cuirs, papiers, matériaux de construction. Leur application peut être réalisée, après dilution à l'eau, par foulardage, trempage, enduction ou pulvérisation. Elles peuvent être formulées avec différents additifs tels que résines de fixation, catalyseurs, anti-statiques, anti-mousses, ou fongicides.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans la limiter. Sauf indication contraire, les parties et pourcentages sont exprimées en poids.

#### Exemple 1

#### a) préparation du latex

Dans un réacteur de 1000 parties en volume, chauffé par une double enveloppe thermostatée, muni d'une agitation ancre et d'un réfrigérant à reflux, on introduit :

- 480 parties d'eau déminéralisée
- 0,12 partie de Borax (Na2B2O5)
- 3,99 parties de bis-tridécyl sulfosuccinate de sodium
- 8,34 parties d'un mélange d'acrylates polyfluorés de formule :

10

15

20

25

30

35

$$c_{n}F_{2n+1}-c_{2}H_{4}-o-c-cH=cH_{2}$$

où n est égal à 8, 10, 12 et 14 dans des rapports respectifs en poids de 63:25:10:2.

Le mélange est porté à 65°C sous agitation pendant 30 minutes, puis passé sous ultrason (Sonifier Branson) pendant une minute. A ce mélange ultrasoné, est ajouté sous agitation :

- 58,6 parties de méthacrylate de 2 éthyl hexyle
- 0,36 partie d'acide méthacrylique
- 1,26 partie de N-méthylol acrylamide
- 59,8 parties d'un mélange d'acrylates polyfluorés de formule :  $\begin{matrix} c_n F_{2n+1} c_2 H_4 o c c H_2 \end{matrix}$

où n est égal à 8, 10, 12 et 14 dans des rapports respectifs en poids de 63:25:10:2.

Ce mélange est passé aux ultrasons (Sonifier Branson) pendant une minute puis homogénéisé avec un homogénéiseur haute pression (Microfluidizer) en réalisant 6 passages à 60°C.

La miniémulsion ainsi obtenue est constituée de fines gouttelettes de monomères ayant un diamètre moyen de particule de l'ordre de 100 - 200 nm. Elle est transférée dans un réacteur de 1000 parties en volume, chauffé par une double enveloppe thermostatée, muni d'une agitation ancre et d'un réfrigérant à reflux. Cette miniémulsion est portée sous balayage d'azote à 88°C et la polymérisation est amorcée par 0,84 g de persulfate de potassium dissous dans 7 g d'eau. Une quantité équivalente de solution d'amorceur est coulée en continu dans le réacteur pendant une heure. La polymérisation est poursuivie pendant une heure supplémentaire. Le balayage d'azote est maintenu pendant toute la durée de la polymérisation.

On obtient un latex de copolymère perfluoré sans coagulum et ayant la composition massique suivante : 53,4 % de motifs perfluorés, 45,8 % de méthacrylate de 2 éthyl hexyle, 0,3 % d'acide méthacrylique et 0,47 % de N-méthylol acrylamide. L'extrait sec est de 20 % et le diamètre moyen de particule est de 130 nm.

#### b) Application sur cuir

Le latex de copolymère perfluoré obtenu est dilué dans l'eau, à température ambiante, jusqu'à obtenir une solution aqueuse contenant 1 % de matières actives.

10

15

Cette solution est ensuite pulvérisée en croix sur les échantillons de cuir à l'aide d'un pulvérisateur Volumair T 21.

La quantité déposée est en moyenne de 130 g/m². Après un séchage de 24 heures à température ambiante, les cuirs sont évalués de la manière suivante:

#### Tests d'oléophobie

L'oléophobie est mesurée suivant le test décrit dans "AATCC Technical Manual", test method 118 (1992), qui évalue la non-mouillabilité du substrat par une série de liquide huileux dont les tensions superficielles sont de plus en plus faibles. La cotation du substrat traité est définie comme la valeur maximale du liquide test qui ne mouille pas le support. Les liquides tests employés dans l'évaluation sont répertoriés dans le tableau suivant :

Cotation	Liquides-tests pour mesurer l'oléophobie	Tension superficielle
		à 25°C (mN/m)
1	Nujol	31,5
2	Nujol / n-hexadécane (65/35 en volume)	29,6
3	n-hexadécane	27,3
4	n-tétradécane	26,4
5	n-dodécane	24,7
6	n-décane	23,5
7	n-octane	21,4
8	n-heptane	19,8

#### Tests d'hydrophobie

L'effet hydrophobe est mesuré à l'aide de solutions-tests numérotées de 1 à 10 et constituées par des mélanges eau/isopropanol (IPA) dans les proportions pondérales suivantes :

Solutions-tests	Eau	Isopropanol
1	90	10
2	80	20
3	70	30
4	60	40
5	50	50
6	40	60
7	30	70
8	20	80
9	10	90
10	0	100

10

15

20

25

30

Ces tests consistent à déposer sur les substrats traités des gouttes de ces mélanges, puis à observer l'effet produit. On cote, en donnant pour valeur, le numéro correspondant à la solution qui n'a pas pénétré ou mouillé le substrat après 30 secondes de contact.

Dans cet exemple, les échantillons de cuir traités sont du stain agneau. Les résultats de ce traitement sont consignés dans le tableau ci-après :

	AATCC 118	Eau/IPA
traité	4	5
non traité	0	0

Ce tableau montre l'efficacité remarquable de ce produit.

#### Exemple 2

#### a) Préparation du latex

Dans un réacteur de 1000 parties en volume, chauffé par une double enveloppe thermostatée, muni d'une agitation ancre et d'un réfrigérant à reflux, on introduit :

- 480 parties d'eau déminéralisée
- 0,12 partie de Borax (Na2B2O5)
- 3,99 parties de tridécyl sulfosuccinate de sodium
- 8,34 parties d'un mélange d'acrylates polyfluorés de formule :

$$C_n F_{2n+1} - C_2 H_4 - O - C - CH = CH_2$$

où n est égal à 8, 10, 12 et 14 dans des rapports respectifs en poids de 63:25:10:2.

Le mélange est porté à 65°C sous agitation pendant 30 minutes, puis passé sous ultrason (Sonifier Branson) pendant une minute. A ce mélange ultrasoné, est ajouté sous agitation :

- 28,58 parties de méthacrylate de 2 éthyl hexyle
- 0,27 partie d'acide méthacrylique
- 0,95 partie de N-méthylol acrylamide
- 90,2 parties d'un mélange d'acrylates polyfluorés de formule :

$$C_n F_{2n+1} - C_2 H_4 - O - C - CH = CH_2$$

où n est égal à 8, 10, 12 et 14 dans des rapports respectifs en poids de 63:25:10:2.

Ce mélange est passé aux ultrasons (Sonifier Branson) pendant une minute puis homogénéisé avec un homogénéiseur haute pression (Microfluidizer) en réalisant 6 passages à 60°C.

15

20

25

La miniémulsion ainsi obtenu est constituée de fines gouttelettes de monomères ayant un diamètre moyen de particule de l'ordre de 100 - 200 nm. Elle est transférée dans un réacteur de 1000 parties en volume, chauffé par une double enveloppe thermostatée, muni d'une agitation ancre et d'un réfrigérant à reflux. Cette miniémulsion est portée sous balayage d'azote à 88°C et la polymérisation est amorcée par 0,84 g de persulfate de potassium dissous dans 7 g d'eau. Une quantité équivalente de solution d'amorceur est coulée en continu dans le réacteur pendant une heure. La polymérisation est poursuivie pendant une heure supplémentaire. Le balayage d'azote est maintenu pendant toute la durée de la polymérisation.

On obtient un latex de copolymère perfluoré sans coagulum et ayant la composition massique suivante : 77,1 % de motifs perfluorés, 22,4 % de méthacrylate de 2 éthyl hexyle, 0,2 % d'acide méthacrylique et 0,4 % de N-méthylol acrylamide. L'extrait sec est de 20 % et le diamètre moyen de particule est de 120 nm.

#### b). Application sur cuir

Reprenant les conditions décrites par l'exemple 1, le tableau suivant exprime les résultats obtenus pour l'exemple 2 :

	AATCC 118	Eau/iPA
traité	4	4
non traité	0	0

#### Exemple 3

#### a) Préparation du latex

Dans un réacteur de 1000 parties en volume, chauffé par une double enveloppe thermostatée, muni d'une agitation ancre et d'un réfrigérateur à reflux, on introduit :

- 670 parties d'eau déminéralisée
- 13 parties de chlorure de dicocodiméthylammonium
- 12 parties d'un mélange d'alkyphénol éthoxylés de HLB 15
- 200 parties d'un mélange d'acrylates polyfluorés de formule :

$$C_n F_{2n+1} C_{244} O_{||} O_{||} C_{14} C_{14}$$

- où n est égal à 8, 10, 12 et 14 dans des rapports respectifs en poids de 63:25:10:2.
  - 65 parties de méthacrylate de stéaryle
  - 8.5 parties de N-méthylol acrylamide en solution à 48 % dans l'eau

10

15

20

25

30

- 9.2 parties de N-méthylol méthacrylamide en solution à 60 % dans l'eau
  - 0.27 parties de n-dodécyl mercaptan.

Ce mélange est porté à 65°C sans agitation pendant 30 minutes, puis passé sous ultrason (Sonifier Branson) pendant une minute ; puis homogénéisé avec un homogénéiseur haute pression (Microfluidizer) en réalisant 6 passages à 60°C.

La miniémulsion ainsi obtenue est constituée de fines gouttelettes de monomères ayant un diamètre moyen de l'ordre de 150-200 nm. Elle est transférée dans un réacteur de 1000 parties en volume, chauffé par une double enveloppe thermostatée, muni d'une agitation ancre et d'un réfrigérant à reflux. Cette miniémulsion est portée à 70°C sous balayage d'azote et la polymérisation est amorcée par 2.03 parties de chlorhydrate d'azobis (amidinopropane) dissoutes dans 20 parties d'eau. La polymérisation se déroule en deux heures.

Après refroidissement, on obtient un latex de copolymère perfluoré sans coagulum et ayant la composition massique suivante : 70.7 % de motifs perfluorés, 23 % de méthacrylate de stéaryle, 3 % de N-méthylol acrylamide, et 3.3 % de N-méthylol méthacrylamide. L'extrait-sec est de 33 %, et est ramené par dilution avec de l'eau à 20 %. Le diamètre moyen des particules est de 150 nm.

#### b) Application sur textile

Un bain de foulardage contenant 25 g/l du latex de copolymère fluoré précédemment obtenu et 1.5 g/l d'acide acétique dans de l'eau et est préparé à température ambiante. Les tissus sont ensuite foulardés dans ce bain avec un taux d'exprimage de l'ordre de 50 %. Après séchage, les tissus sont traités pendant une minute à 160°C dans un thermocondenseur BENZ.

Les tissus ainsi traités sont ensuite testés en oléophobie et hydrophobie. L'oléophobie est testée selon le test AATCC 118 décrit plus haut. L'hydrophobie est évaluée selon un test de résistance ou mouillage par l'eau, utilisé pour contrôler l'imperméabilisation du tissu. (Spray-Test selon AATCC Technical Manual - Test Method 22-1972).

Un tissu de polyamide (PA) a été traité.

Le tableau ci-dessous montre les performances très intéressantes de ce produit.

	AATCC 118	Spray Test
PA	6	100

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

nation on patent family members

nal Application No
PCT/FR 99/02744

			101/18 99/02/44			
Cited	atent document d in search repo	ort	Publication date	Full		Publication date
DE 	1419505	Α	09-01-1969	CH FR GB	381640 A 1308787 A 933512 A	20-02-1963
EP	511539	A	04-11-1992	DE JP	4113894 A 5209103 A	29-10-1992 20-08-1993
WO	9422928	A	13-10-1994	AT AU AU CA DE DE EP GB HU JP SE US US US US	179187 T 4688397 A 681598 B 4930693 A 2156527 A,C 4397309 T 69324605 D 69324605 T 0690881 A 0856262 A 2291063 A,B 72424 A,B 8511040 T 9503228 A 5376441 A 5385694 A 5539047 A 5460872 A	15-05-1999 12-02-1998 04-09-1997 24-10-1994 13-10-1994 27-06-1996 27-05-1999 26-08-1999 10-01-1996 05-08-1998 17-01-1996 29-04-1996 19-11-1996 18-09-1995 27-12-1994 31-01-1995 23-07-1996
EP :	182516	A	28-05-1986	JP JP CA US	1622315 C 2050122 B 61103912 A 1286823 A 4666977 A 4735990 A	25-10-1991 01-11-1990 22-05-1986 23-07-1991 19-05-1987 05-04-1988

A. CLASSII IPC 7	FICATION OF SUBJECT MATTER C08F220/24 D06M15/277	
According to	o International Patent Classification (IPC) or to both national classifical	ion and IPC
	SEARCHED	
Minimum do IPC 7	ocumentation searched (classification system followed by classification COSF	n symbols)
	tion searched other than minimum documentation to the extent that su	
	lata base consulted during the international search (name of data bas	e and. where practical, search terms used)
	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the rele	vant passages Relevant to claim No.
Х	DE 14 19 505 A (E.I. DU PONT DE N 9 January 1969 (1969-01-09) claim 1	EMOURS) 1
A	EP 0 511 539 A (BAYER) 4 November 1992 (1992-11-04)	
A	WO 94 22928 A (W. L. GORE & ASSOC INC.) 13 October 1994 (1994-10-13	
A	EP 0 182 516 A (NITTO ELECTRIC IN LTD.) 28 May 1986 (1986-05-28)	D. CO.
Furt	ther documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members are listed in annex.
"A" docum consider co	nent defining the general state of the art which is not dered to be of particular relevance document but published on or after the international date ent which may throw doubts on priority claim(s) or the state of a stat	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled
"P" docum	nent published prior to the international filing date but	in the art.  "8." document member of the same patent family
Date of the	actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
1	17 January 2000	24/01/2000
Name and	mailing address of the ISA  European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  NL - 2280 HV Rijswijk  Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.	Authorized officer
1	Fax: (+31-70) 340-3016	Cauwenberg, C

10

15

20

#### **REVENDICATIONS**

- 1. Procédé d'obtention de polymères fluorés par polymérisation en miniémulsion, en deux étapes consistant en
  - a) la mise en émulsion d'un mélange de monomères contenant :

de 20 à 99,9 % en poids d'au moins un monomère choisi parmi les monomères (méth)acryliques fluorés (A),

de 0,1 à 15 % en poids d'au moins un monomère choisi parmi l'acrylamide et ses dérivés tels que le N-méthylol acrylamide, et

de 0 à 65 % en poids d'au moins un monomère choisi parmi les monomères acryliques ou vinyliques non fluorés (B)

à l'aide de moyens énergétiques de mise en émulsion tels que ultra-sons, moulin colloidal, homogénéiseur haute tension, et en

b) la polymérisation dudit mélange à une température allant de 20 à 100°C à l'aide d'amorceurs radicalaires,

le taux en cosolvant organique étant inférieur à 0,2% en poids du poids total de l'émulsion.

- 2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en que que le mélange de monomères est stabilisé par au moins un tensio-actif choisi dans le groupe contenant les tensio-actifs non ioniques, anioniques ou cationiques tels que les dérivés de polyéthoxylés sulfosuccinate ou d'ammonium quaternaire.
- 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que le monomère fluoré A est choisi dans le groupe I contenant les monomères répondant aux formules suivantes :

$$R_{F}$$
—(CH<sub>2</sub>) $_{p}$ —so<sub>2</sub>—N—(CH<sub>2</sub>) $_{q}$ —o—c—c=CH<sub>2</sub>

$$R_{F}$$
— $SO_{2}$ — $N$ — $(CH_{2})_{q}$ — $O$ — $C$ — $C$ = $CH_{2}$ 

$$R_F - (CH_2)_p - O - C - C = CH_2$$

10

15

25

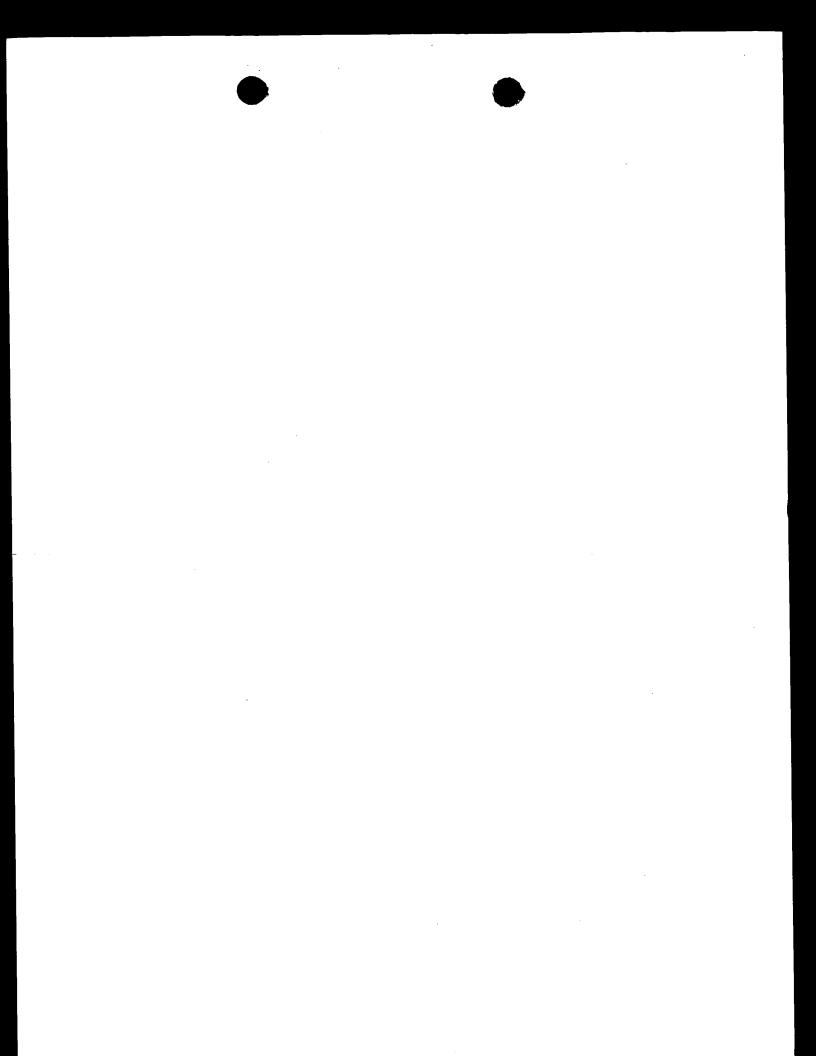
dans lesquelles RF représente un radical perfluoré à chaîne linéaire ou ramifiée de 2 à 20 atomes de carbone, p et q, identiques ou différents, représentent chacun un nombre entier allant de 1 à 20 et de préférence de 1 à 4, R<sub>1</sub> représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 4 atomes de carbone, et R<sub>2</sub> représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle.

- 4. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le monomère B est choisi dans le groupe contenant :
  - les (méth)acrylates d'alkyles en C<sub>1</sub> C<sub>22</sub>
  - les (méth)acrylates dont le radical porte un enchaînement oxyéthylé
- les monomères vinyliques tels que le chlorure de vinyle, l'acétate de vinyle.
- 5. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'amorceur est choisi dans le groupe contenant :
  - les peroxydes
  - les persels tels que les persulfates
  - les composés azoïques.
- 6. Dispersion aqueuse de polymères fluorés telle qu'on peut l'obtenir selon le procédé de l'une quelconque des revendications précédentes dont la teneur en cosolvant organique est inférieur à 0,2 % en poids du poids total de l'émulsion et le taux en coagulum étant inférieur à 1% en poids du poids total de monomères.
  - 7. Application de la dispersion aqueuse de la revendication 6 dans le traitement hydrophobe et oléophobe de différents supports tels que le cuir, le textile, les moquettes, le papier et les matériaux de construction.

#### RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire	POUR SUITE voir la notification de trans-	mission du rapport de recherche internationale
TS/VN-AM1387	(formulaire PCT/ISA/220) (	et, le cas échéant, le point 5 cl-après
Demande internationale n°	Date du dépôt international(jour/mois/année)	(Date de priorité (la plus ancienne)
PCT/FR 99/02744		(jour/mols/année)
	09/11/1999	13/11/1998
Déposant		
ELF ATOCHEM S.A. et al.		
Le présent rapport de recherche internation	nale, établi par l'administration chargée de la re	
déposant conformément à l'article 18. Une	copie en est transmise au Bureau international	cherche internationale, est transmis au
Ce rapport de recherche Internationale cor		
Il est aussi accompagné d'	'une cople de chaque document relatif à l'état de	e la technique qui y est cité.
1. Base du rapport		
	onhombo bitamatlanda a 616 m a 6	
langue dans laquelle elle a été dép	echerche internationale a été effectuée sur la ba cosée, sauf indication contraire donnée sous le r	se de la demande internationale dans la nême point.
		•
	a are enecroses an ist passe d'une traduction de	la demande internationale remise à l'administration.
b. En ce qui concerne les séquences	de nucléctides ou d'acides aminés divulgué	es dans la demande internationale (le cas échéant)
in the state of th	fectuée sur la base du listage des séquences : internationale, sous forme écrite.	(** ****
	internationale, sous forme déchiffrable par ordin	ata
	ministration, sous forme decritie.	exeur.
	ministration, sous forme déchiffrable par ordinate	
La déclaration, selon laquel	lie le listage des séguences présenté par écrit a	t fourni uitérieurement ne vas pas au-delà de la
	warde rene dae debosee' a em lonilile.	
La déclaration, selon laquel	lle les informations enregistrées sous forme déc résenté par écrit, a été foumie.	hiffrable par ordinateur sont identiques à celles
ar nombe and poductives b	recense par ecrs, a ete roumse.	
2. Il a été estimé que certain	es revendications ne pouvaient pas faire l'ob	piet d'une meherche (volt le cedre i)
3. Il y a absence d'unité de l'	invention (voir le cadre II).	you a min restriction (voil to caully ly.
<del>-</del>	•	Í
4. En ce qui concerne le titre,		
le texte est approuvé tel qu'i	li a été remis par le déposant.	
Le texte a été étabil par l'adi	ministration et a la teneur suivante:	
		1
5. En ce qui concerne l'abrécé.		
•	l a été remis par le déposant	
	dre III) a été établi par l'administration conformé	Smooth à la maria 00 0th to 17
Processes observations	à l'administration dans un délai d'un mois à com	pter de la date d'expédition du présent rapport
de recherche internationale.  6. La figure des dessins à publier avec l'ai		
suggérée par le déposant.	······································	Augus des flatiers
parce que le déposant n'a pa	às suggéré de flaure.	Aucune des figures n'est à publier.
parce que cette figure caract	<del>-</del>	·



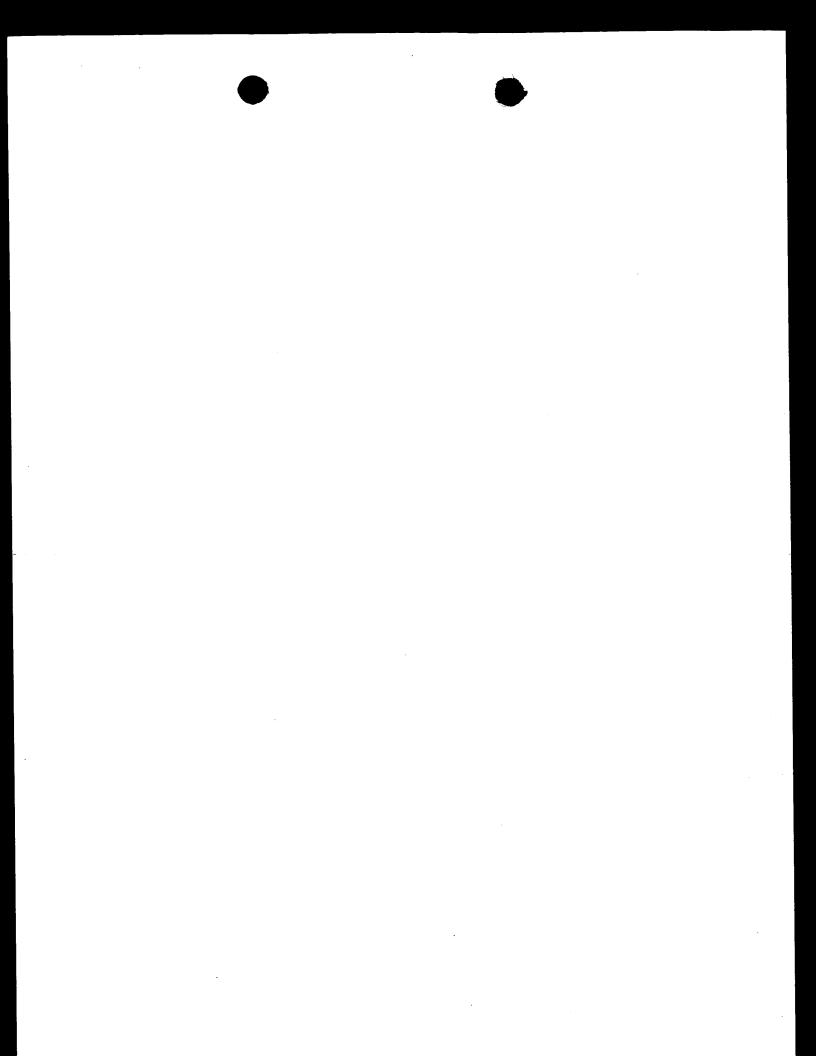
			Demande Intern	nationale No 9/02744
A CLASS CIB 7	BEMENT DE L'OBJET DE LA DEMONDE C08F220/24 D06M15/277			-,
	lassification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la c INES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE	dassification nationale et la C	яв	
Document	ation minimale consultée (système de classification suivi des sym	nholes de classement)		
CIB /	C08F			
Documents	ation consultée autre que la documentation minimale dans la mes	sure où ces documents relève	ant des domaines s	sur lesquels a porté la recherche
Base de do	onnées électronique consuitée au cours de la recherche internation	onale (nom de la base de don	nées, et si réalisal	ble, termes de recherche utilisés)
		·		
C. DOCUM	ENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Categorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'Indic	zation des passages pertinent	bs	no. des revendications visées
Х	DE 14 19 505 A (E.I. DU PONT DE 9 janvier 1969 (1969-01-09) revendication 1	E NEMOURS)		1
A	EP 0 511 539 A (BAYER) 4 novembre 1992 (1992-11-04)			
Α	WO 94 22928 A (W. L. GORE & ASS INC.) 13 octobre 1994 (1994-10-	OCIATES -13)		
Α	EP 0 182 516 A (NITTO ELECTRIC LTD.) 28 mai 1986 (1986-05-28)	IND. CO.		 
			1	
			1	
Volris	a suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	Les documents d	de families de brev	vets sont indiqués en annexe
	spéciales de documents citée:	"T" document uitérieur pu	bilé après la date	de dépôt international ou la
conside	nt définissant l'état général de la technique, non éré comme particulièrement pertinent	date de priorité et n'a technique pertinent, r ou la théorie constitu	appertenenant pes mais cité pour corr	i à l'état de la norendre le principe
ou apre	nt antérieur, mais publié à la date de dépôt international se cette date	"X" document particulières	ment nertinant fin	vention ven tion revendiquée ne peut mme impliquant une activité
pnome o	it pouvant jeter un doute sur une revendication de ou cité pour déterminer la date de publication d'une tation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)	"Y" document particulièrer	au document cons ment pertinent: Fin	sidere isoiement iven tion revendiouée
"O" documen	oute de pour une rason speciale (une qu'inqiquee) nt se référant à une divulgation orale, à un usage, à position ou tous autres moyens	lorsque le document	ree comme impliqu est associé à un o	uant une activité inventive ou plusieurs autres
"P" documen	nt publié avant la date de dépôt international, mais surement à la date de priorité revendiquée	occuments de meme pour une personne di "&" document qui fait parti	u métler	ibinaison étant évidente ille de brevets
Date à laquell	le la recherche internationale a été effectivement achevée			recherche Internationale
17	janvier 2000	24/01/200	)0	

Fonctionnaire autorisé

Cauwenberg, C

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (+31–70) 340–3016

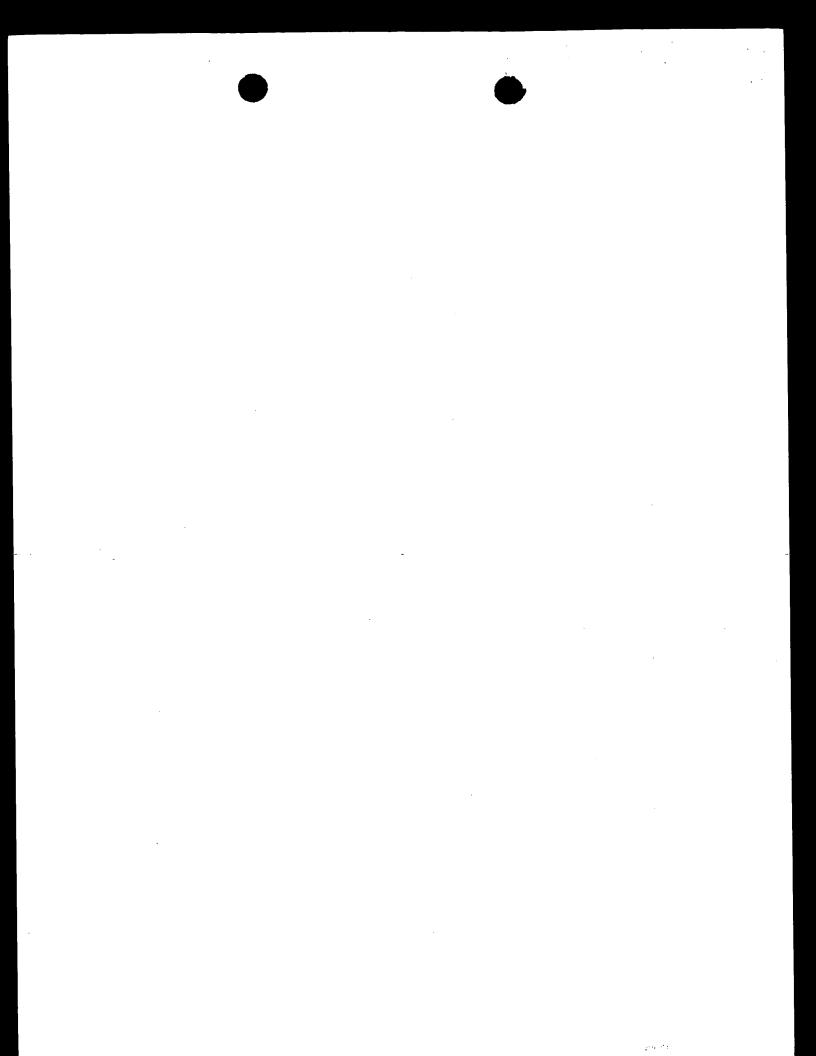


### INTERNA...

information on patent family members

International Application No

						99/02/44
	atent document d in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
DE	1419505	Α	09-01-1969	СН	381640 A	
				FR	1308787 A	20-02-1963
	<del></del> -			GB	933512 A	20 02 1903
EP	511539	A	04-11-1992	DE	4113894 A	29-10-1992
				JP	5209103 A	20-08-1993
MO	9422928	A	13-10-1994	AT	179187 T	15-05-1999
				AU	4688397 A	12-02-1998
				AU	681598 B	04-09-1997
				AU	4930693 A	24-10-1994
				CA	2156527 A,C	13-10-1994
				DE	4397309 T	27-06-1996
				DE	69324605 D	27-05-1999
				DE	69324605 T	26-08-1999
				EP	0690881 A	10-01-1996
				EP	0856262 A	05-08-1998
				GB	2291063 A,B	17-01-1996
				HU	72424 A,B	29-04-1996
				JP	8511040 T	19-11-1996
				SE	9503228 A	18-09-1995
				US	5376441 A	27-12-1994
				US	5385694 A	31-01-1995
				US	5539047 A	23-07-1996
				US	5460872 A	24-10-1995
	, <del></del>			US	5539072 A	23-07-1996
ΕP	182516	A	28-05-1986	JP	1622315 C	25-10-1991
				JP	2050122 B	01-11-1990
				JP	61103912 A	22-05-1986
				CA	1286823 A	23-07-1991
				US	4666977 A	19-05-1987
				US	4735990 A	05-04-1988



Expéditeur: L'ADMINISTRATION ARGEE DE

L'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

Destinataire:

SARRAF TARREK

**ATOFINA** 

Département Propriété Industrielle

Cours Michelet La Défense 10

F-92091 PARIS LA DEFENSE Cedex

FRANCE

**PCT** 

NOTIFICATION DE TRANSMISSION DU RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

(règle 71.1 du PCT)

Date d'expédition

(jour/mois/année)

08.02.2001

Référence du dossier du déposant ou du mandataire

TS/VN-AM1387

Date du dépot international (jour/mois/année)

Date de priorité (jour/mois/année)

NOTIFICATION IMPORTANTE

13/11/1998

Demande internationale No. PCT/FR99/02744

09/11/1999

Déposant

ELF ATOCHEM S.A. et al.

- 1. Il est notifié au déposant que l'administration chargée de l'examen préliminaire international a établi le rapport d'examen préliminaire international pour la demande internationale et le lui transmet ci-joint, accompagné, le cas échéant, de ces annexes.
- 2. Une copie du présent rapport et, le cas échéant, de ses annexes est transmise au Bureau international pour communication à tous les offices élus.
- 3. Si tel ou tel office élu l'exige, le Bureau international établira une traduction en langue anglaise du rapport (à l'exclusion des annexes de celui-ci) et la transmettra aux offices intéressés.

#### 4. RAPPEL

Pour aborder la phase nationale auprès de chaque office élu, le déposant doit accomplir certains actes (dépôt de traduction et paiement des taxes nationales) dans le délai de 30 mois à compter de la date de priorité (ou plus tard pour ce qui concerne certains offices) (article 39.1) (voir aussi le rappel envoyé par le Bureau international dans le formulaire PCT/IB/301).

Losrqu'une traduction de la demande internationale doit être remise à un office élu, elle doit comporter la traduction de toute annexe du rapport d'examen préliminaire international. Il appartient au déposant d'établir la traduction en question et de la remettre directement à chaque office élu intéressé.

Pour plus de précisions en ce qui concerne les délais applicables et les exigences des offices élus, voir le Volume II du Guide du déposant du PCT.

Nom et adresse postale de l'adminstration chargée de l'examen préliminaire international

Office européen des brevets D-80298 Munich

Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d

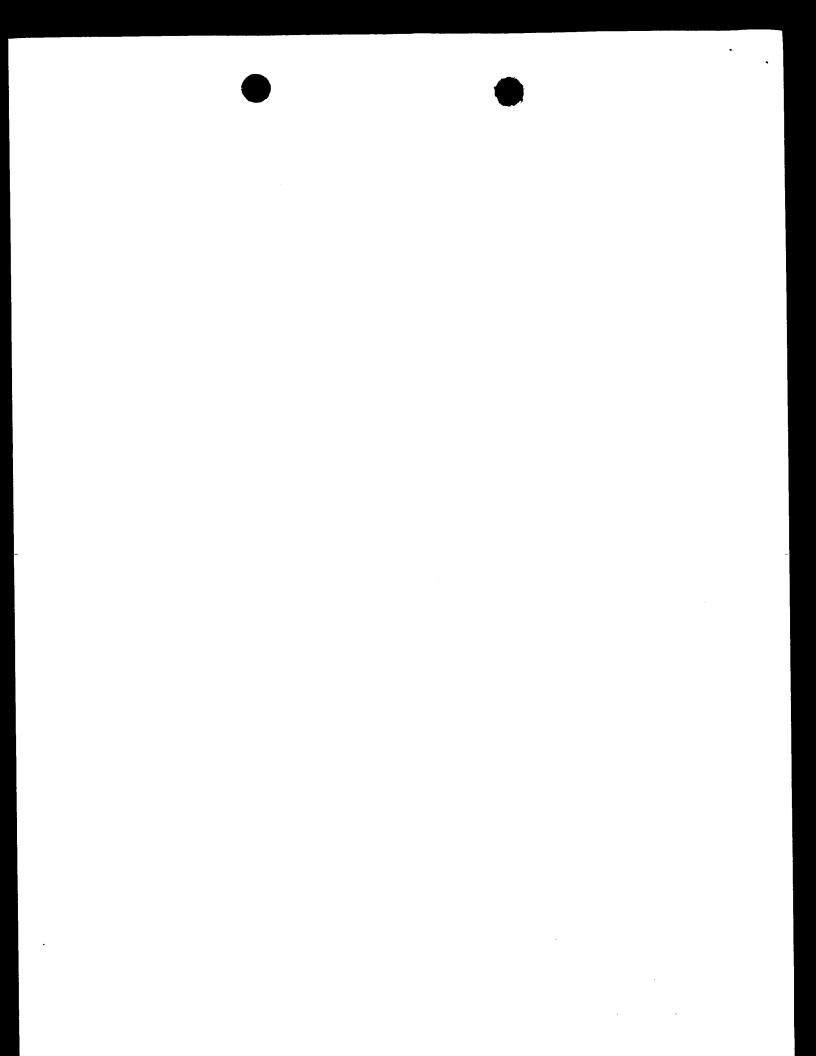
Fax: +49 89 2399 - 4465

Fonctionnaire autorisé

Le Bolloch, C

Tél.+49 89 2399-8091

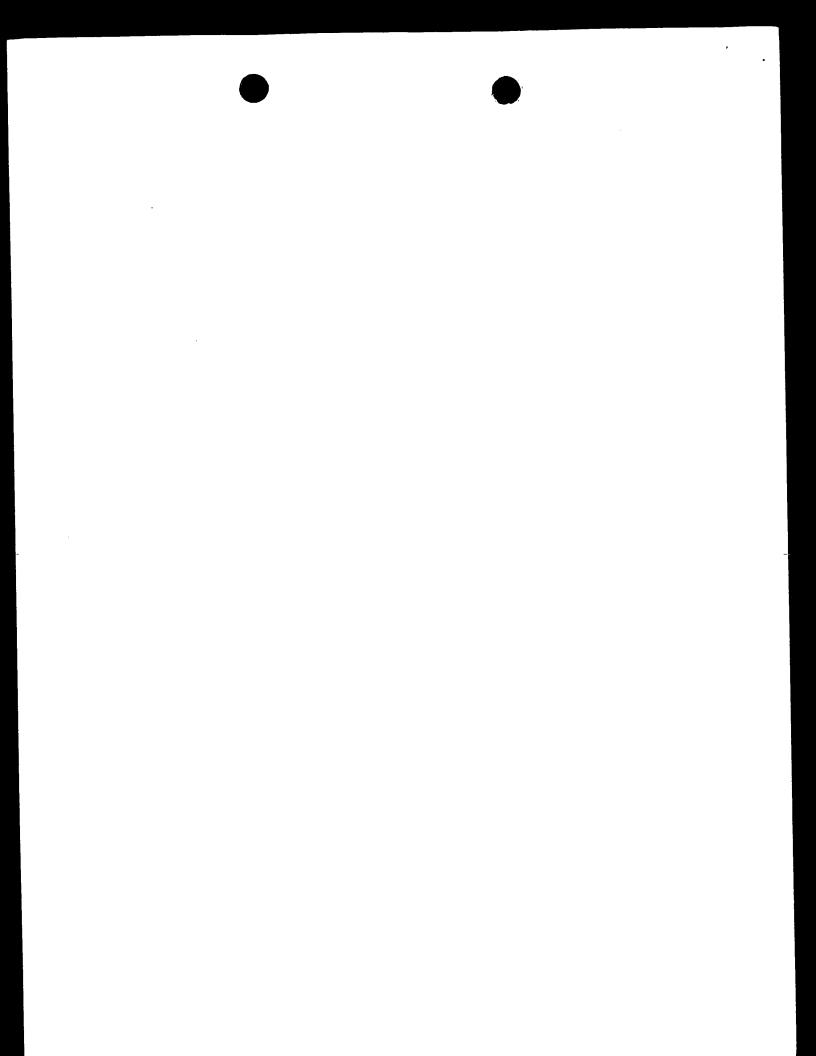




## RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

(article 36 et règle 70 du PCT)

Référenc	e du c	lossier du déposant ou du	<del></del>					
mandata TS/VN	ıre		POUR SUITE A	DONNER	voir la notifi préliminaire	ication de transmission du rapport d'examer e international (formulaire PCT/IPEA/416)	n	
		nationale n°	Date du dépot interna	tional (jour/m	ois/année)	Date de priorité (jour/mois/année)		
PCT/FI	799/0	2744	09/11/1999			13/11/1998		
Classifica C08F22	ation in 20/24	ternationale des brevets (CIB)	ou à la fois classificatio	n nationale et	CIB			
Déposant	t							
ELF AT	ОСН	EM S.A. et al.		<del></del>				
1. Le p inter	résen mation	t rapport d'examen prélimi nal, est transmis au déposa	inaire international, é ant conformément à l	tabli par l'ad 'article 36.	ministaratio	on chargée de l'examen préliminaire	<b></b>	
2. Ce F	2. Ce RAPPORT comprend 6 feuilles, y compris la présente feuille de couverture.							
_	<ul> <li>Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des Instructions administratives du PCT).</li> <li>Ces annexes comprennent feuilles.</li> </ul>							
3. Le pr	résent	rapport contient des indic	ations relatives aux p	oints suivar	nts:			
1	×	Base du rapport						
H		Priorité						
Ш	×	Absence de formulation d'application industrielle	d'opinion quant à la n	ouveauté, l'	activité inve	entive et la possibilité		
IV		Absence d'unité de l'inve	ntion					
V	_	d application industrielle;	citations et explication	à la nouvea ns à l'appui	uté, l'activit de cette dé	é inventive et la possibilité claration		
VI		Certains documents cités						
VII		Irrégularités dans la dema						
VIII	×	Observations relatives à l	la demande internatio	onale				
Date de pré internationa	Date de présentation de la demande d'examen préliminaire nternationale			Date d'achèvement du présent rapport				
31/05/2000				08.02.2001				
Nom et adre 'examen pr	lom et adresse postale de l'administration chargée de examen préliminaire international:				Fonctionnaire autorisé			
Office européen des brevets D-80298 Munich Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d			omu d	Rouault, \	•	On the season.	Simorem and	
	Fax:	+49 89 2399 - 4465		N° de téléph	one +49 89 2	2399 8524	1	

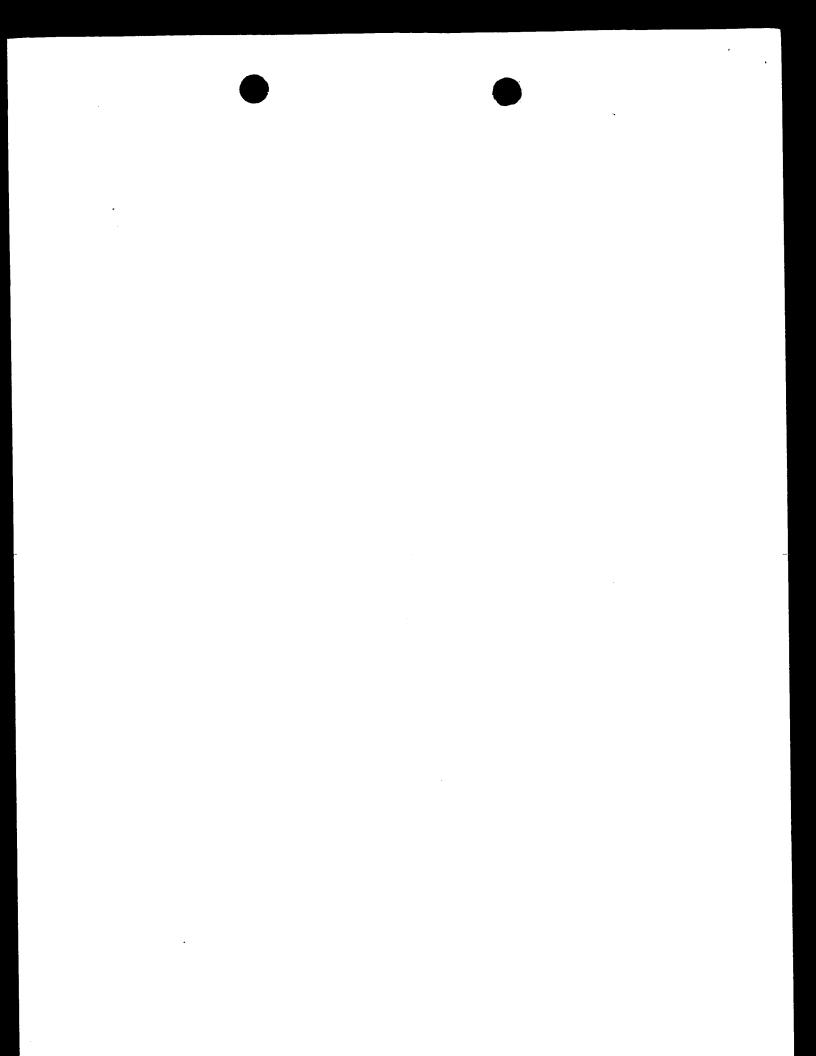


# RAPPORT D'EXAMEN PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL

Demande internationale n° PCT/FR99/02744

#### I. Base du rapport

1	l'o ra	Ce rapport a été rédigé sur la base des éléments ci-après (les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées dans le présent rapport comme "initialement déposées" et ne sont pas jointes en annexe au rapport puisqu'elles ne contiennent pas de modifications (règles 70.16 et 70.17).):								
	Description, pages:									
	1-	10	version initiale							
	Re	evendications, N°:								
	1-1	7	version initiale							
2.	lui	ce qui concerne la la ont été remis dans la nnée sous ce point.	angue, tous les éléments indiqués ci-dessus étaient à la disposition de l'administration ou langue dans laquelle la demande internationale a été déposée, sauf indication contraire							
	Се	Ces éléments étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue suivante: , qui est :								
		la langue d'une trac	fuction remise aux fins de la recherche internationale (selon la règle 23.1(b)).							
			ation de la demande internationale (selon la règle 48.3(b)).							
			uction remise aux fins de l'examen préliminaire internationale (selon la règle 55.2 ou							
3.	inte	ce qui concerne les s ernationale (le cas écl quences :	séquences de nucléotides ou d'acide aminés divulguées dans la demande héant), l'examen préliminaire internationale a été effectué sur la base du listage des							
		contenu dans la der	nande internationale, sous forme écrite.							
		déposé avec la dem	ande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.							
		remis ultérieuremen	t à l'administration, sous forme écrite.							
		remis ultérieuremen	t à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.							
		La déclaration, selor de la divulgation fait	n laquelle le listage des séquences par écrit et fourni ultérieurement ne va pas au-delà e dans la demande telle que déposée, a été foumie.							
		La déclaration, selor celles du listages de	n laquelle les informations enregistrées sous déchiffrable par ordinateur sont identiques à es séquences Présenté par écrit, a été fournie.							
4.	Les	modifications ont ent	traîné l'annulation :							
		de la description,	pages:							
		des revendications,	n <sup>os</sup> :							
		des dessins,	feuilles :							



## RAPPORT D'EXAMEN PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL

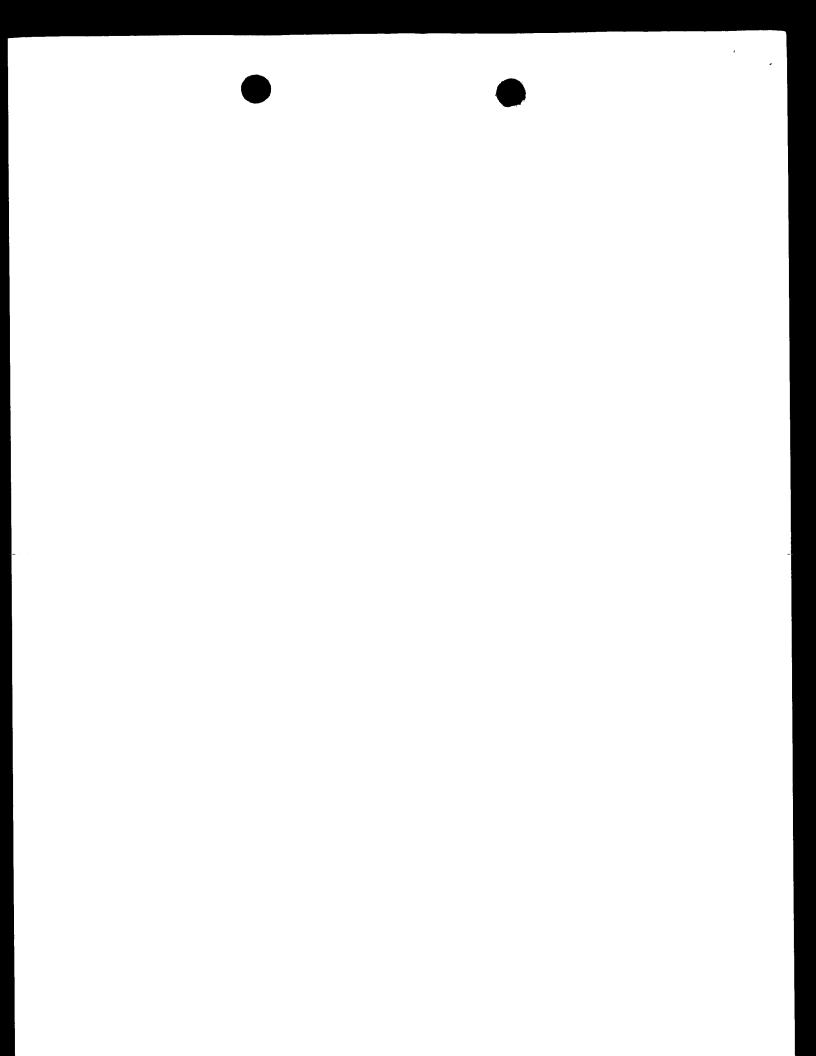
Demande internationale n° PCT/FR99/02744

5	. 🗆	Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué ci-après (règle 70.2(c)) :
		(Toute feuille de remplacement comportant des modifications de cette nature doit être indiquée au point 1 et annexée au présent rapport)
6.	Obs	servations complémentaires, le cas échéant :
111		sence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application ustrielle
1.	La ( (ne	question de savoir si l'objet de l'invention revendiquée semble être nouveau, impliquer une activité inventive pas être évident) ou être susceptible d'application industrielle n'a pas été examinée pour ce qui concerne :
	$\boxtimes$	l'ensemble de la demande internationale.
		les revendications n°s.
pa	rce d	que :
		la demande internationale, ou les revendications $n^{\infty}$ en question, se rapportent à l'objet suivant, à l'égard duquel l'administration chargée de l'examen préliminaire international n'est pas tenue effectuer un examen préliminaire international <i>(préciser)</i> :
	×	la description, les revendications ou les dessins ( <i>en indiquer les éléments ci-dessous</i> ), ou les revendications n° en question ne sont pas clairs, de sorte qu'il n'est pas possible de formuler une opinion valable ( <i>préciser</i> ):  voir feuille séparée
	×	les revendications, ou les revendications $n^{os}$ en question, ne se fondent pas de façon adéquate sur la description, de sorte qu'il n'est pas possible de formuler une opinion valable.
		il n'a pas été établi de rapport de recherche internationale pour les revendications n <sup>∞</sup> en question.
2.	l'anr	stage des séquences de nucléotides ou d'acides aminés n'est pas conforme à la norme prévue dans nexe C des instructions administratives, de sorte qu'il n'est pas possible d'effectuer un examen préliminaire mational significatif:
•		le listage présenté par écrit n'a pas été fourni ou n'est pas conforme à la norme. le listage sous forme déchiffrable par ordinateur n'a pas été fourni ou n'est pas conforme à la norme.

et de la question de savoir si les revendications se fondent entièrement sur la description :

Les observations suivantes sont faites au sujet de la clarté des revendications, de la description et des dessins

VIII. Observations relatives à la demande internationale





#### Concernant le point III

Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle

Le mode de réalisation de l'invention décrit page 3 n'est pas couvert par les revendications.

L'invention contient d'après la page 3 ligne 36 de 0,1 à 15% en poids d'au moins un monomère polaire (C), le dit monomère polaire étant décrit p.4 l.17 à 21.

D'après la revendication 1, qui ne cite pas l'utilisation d'au moins un monomère polaire (C) alors que la description semble indiquer que c'est là une caractéristique essentielle de l'invention, il s'agit d'utiliser de 0,1 à 15% en poids d'un monomère choisi parmi l'acrylamide et ses dérivés tels que le N-methylol acrylamide. Or p.4 l.22-25, l'acrylamide et ses dérivés tels que le N-methylol acrylamide sont définis comme des réticulants dont le rôle ("réticulants sont généralement utilisés" p.4 l.22) ne semble pas essentiel à l'invention.

Ce défaut de concordance entre les revendications et la description laisse planer un doute sur l'objet pour lequel une protection est demandée. Les revendications ne sont donc pas claires (article 6 PCT).

Il n'est pas possible de savoir si effectivement l'invention contient ou ne contient pas un cosolvant organique.

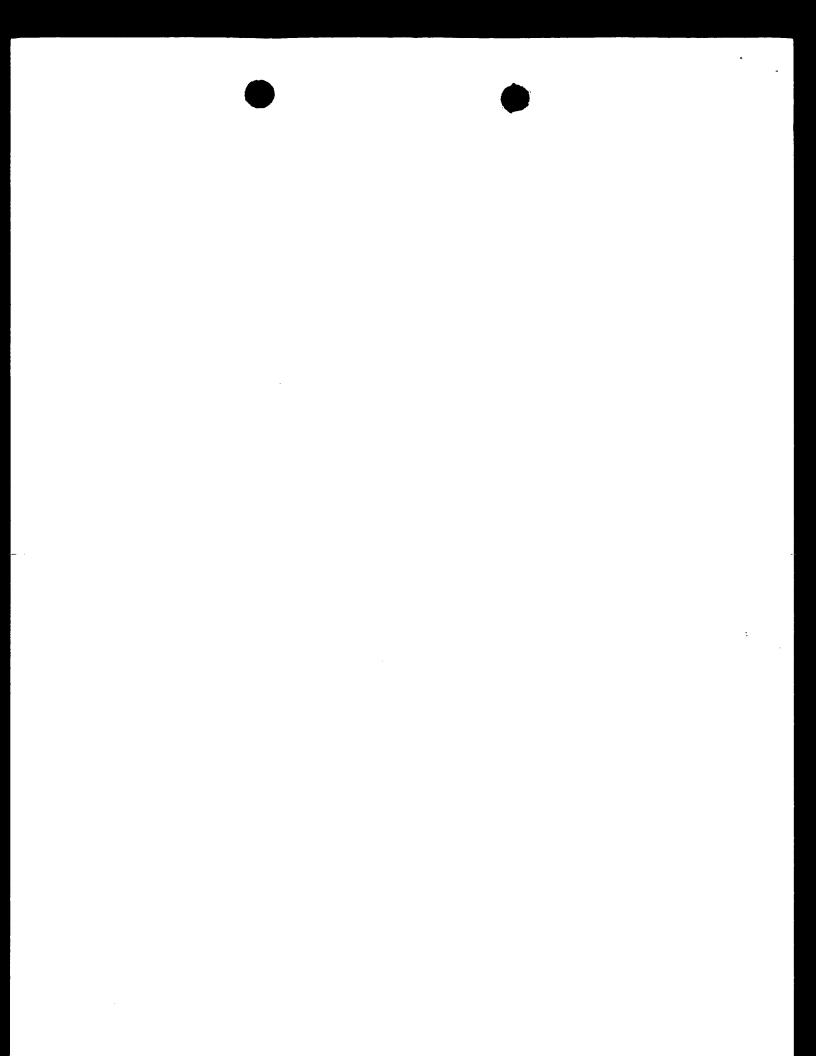
D'après la description, il n'y a pas de composés organiques volatils (p.2 l.26,27; p.2 1.32; p.3 l.14) et la description en général ne parle pas de quelconques cosolvants de manière spécifique en les nommant.

Inversement, la revendication 1 confirme la présence possible d'un cosolvant organique dont le taux doit être inférieur à 0,2% en poids alors même que le procédé par "miniémulsion" est utilisé sans cosolvant organique (p.2 l. 32).

#### Concernant le point VIII

#### Observations relatives à la demande internationale

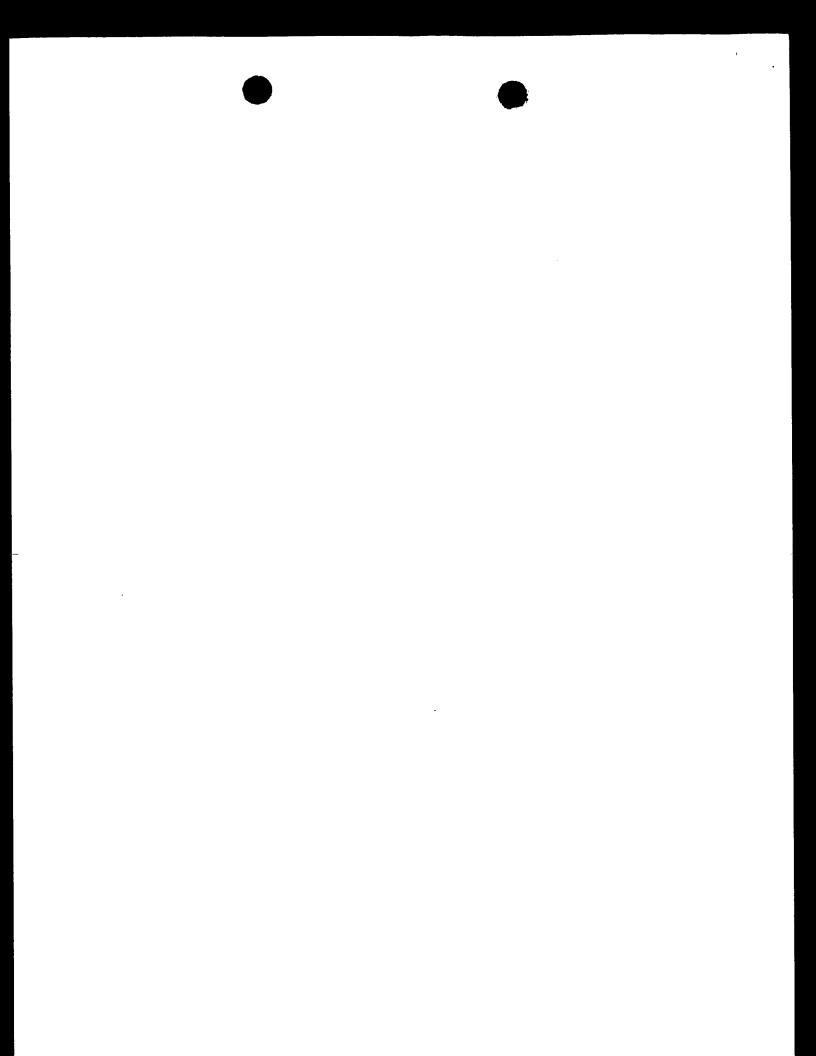
Le terme "miniémulsion" utilisé dans la revendication 1 est vague et équivoque, et laisse un doute quant à la signification de la caractéristique technique à laquelle il se



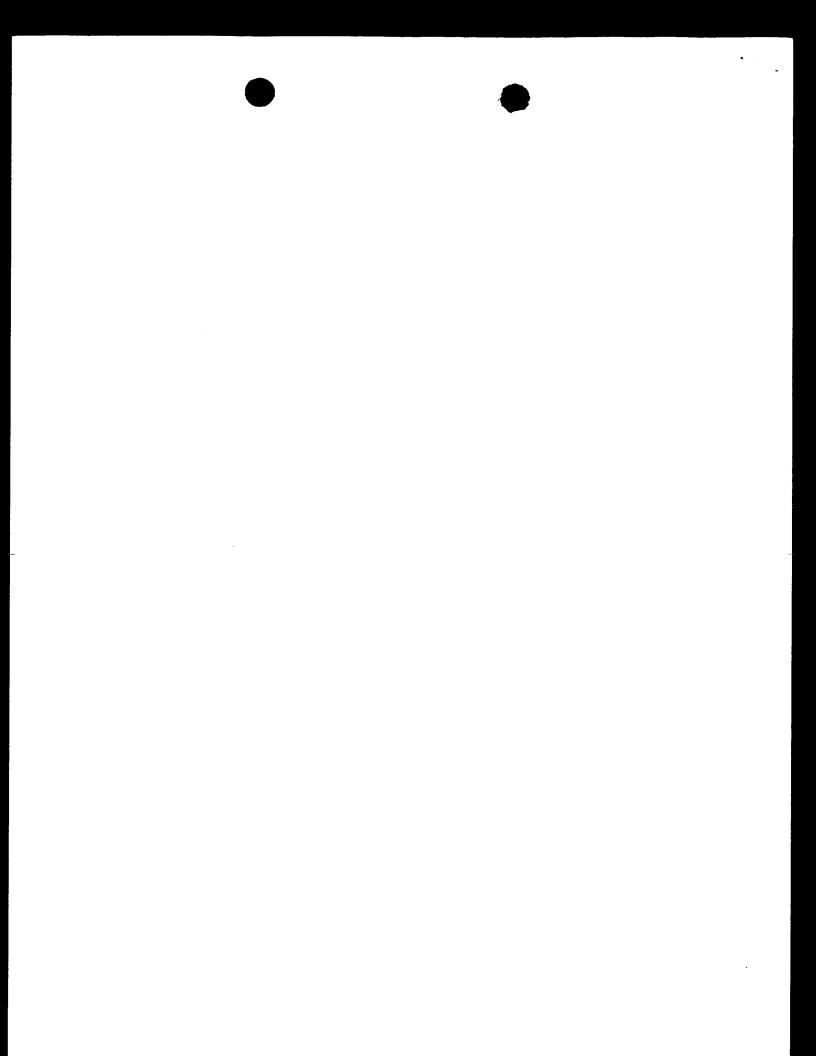
## RAPPORT D'EXAMEN PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL

Demande internationale n° PCT/FR99/02744

voir feuille séparée



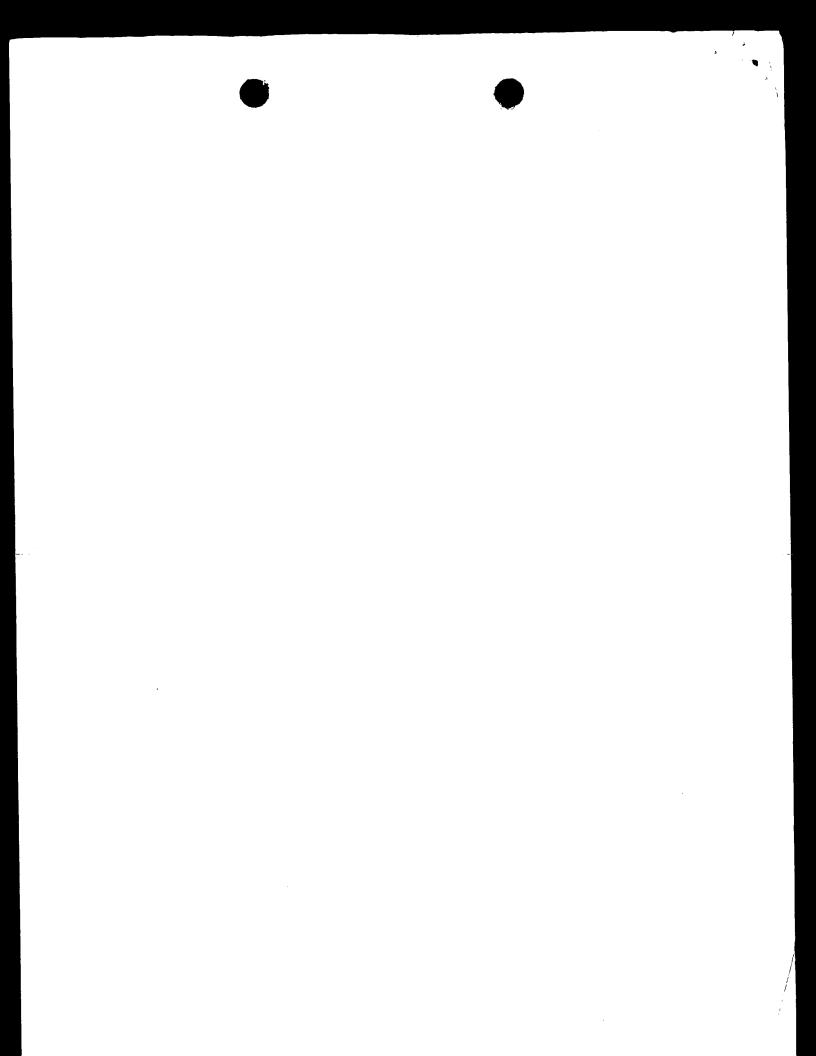
réfère. L'objet de la dite revendication n'est donc pas clairement défini (article 6 PCT).



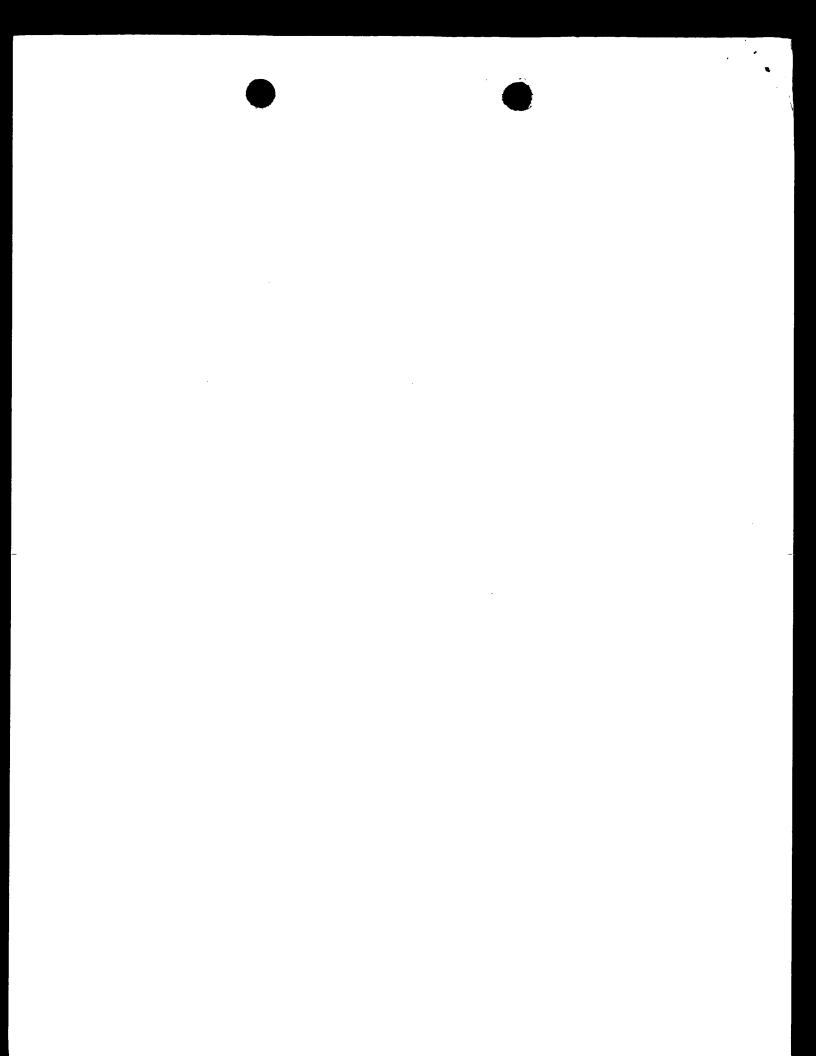


Ru l'office récepteur
Demande internationale nº
Date du dépôt international
Nom de l'office récepteur et "Demande internationale PCT"

REQUETE	
	Date du dépôt international
Le soussigné requiert que la présente demande	
internationale soit traitée conformément au Traité de	
coopération en matière de brevets.	Nom de l'office récepteur et "Demande internationale PCT"
•	
	Référence du dossier du déposant ou du mandataire (facultatif) (12 caractères au maximum) TS/VN-AM1387
Cadre nº I TITRE DE L'INVENTION	
POLYMERES FLUORES PAR POLYMERISATION E	N MINIEMULSION
Cadre nº II DEPOSANT	
Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une pers	sonne morale, désignation
Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une persofficielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le l'adresse indiquée dans ce cadre est l'Eiat où le déposant a son domic indiqué ci-dessous.)	ile si aucun domicile n'est Cette personne est aussi inventeur.
ELF ATOCHEM S.A.	n° de téléphone
4/8, cours Michelet 92800 PUTEAUX	01 49 00 80 80
FRANCE	01 40 00 80
	n°detélécopieur 01 49 00 80 87
	n° de téléimprimeur
Nationalité (nom de l'Etat) :	Desired ( ) to the second of t
FR	Domicile (nom de l'Etat): FR
Cette personne est	
déposant pour : désignés tous les Etats désignés tous les Etats désignés	nés sauf les Etats-Unis d'Amérique les Etats indiqués dans seulement le cadre supplémentaire
Cadre nº III AUTRE(S) DEPOSANT(S) OU (AUTRE(S)) IN	NVENTEUR(S)
Nom et adresse: (Nom de famille suivi du prénom; pour une pers officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le ne l'adresse indiquée dans ce cadre est l'Etat où le déposant a son domici indiqué ci-dessous.)	onne morale, désignation
l'adresse indiquée dans ce cadre est l'Etat où le déposant a son domici indiqué ci-dessous.)	ile si aucun domicile n'est   Cette personne est :
Denis TEMBOU NZUDIE	déposant seulement
10, parc Maubuisson	deposaire sediement
27470 SERQUGNY	déposant et inventeur
FRANCE	
	inventeur seulement
•	(Si cette case est cochée, ne pas remplir la suite.)
Nationalité (nom de l'Etet)	
Nationalité (nom de l'Etat) : FR	Domicile (nom de l'Etat) : FR
Cette personne est tous les Etats tous les Etats désigne	
déposant pour : désignés les Etats-Unis d'Amé	
D'autres déposants ou inventeurs sont indiqués sur une feuil	lle annexe.
Cadre n° IV MANDATAIRE OU REPRESENTANT COMM	IUN; OU ADRESSE POUR LA CORRESPONDANCE
La personne dont l'identité est donnée ci-dessous est/a été désignée pou du  ou des déposants auprès des autorités internationales compétentes, co	r agir au nom mandataire 🗶 représentant commun
Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne ma complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le non	orale, désignation officielle n° de téléphone
complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le non SARRAF Tareck	n du pays.) 01 49 00 81 87
ELF ATOCHEM S.A.	
Département Propriété Industrielle	n° de télécopieur
Cours Michelet - La Défense 10	01 49 00 80 87
92091 PARIS LA DEFENSE CEDEX FRANCE	n° de téléimprimeur
Adresse pour le co	
et que l'espace ci-dessus est utilisé pour indiquer une adresse	aucun mandataire ni représentant commun n'est/n'a été désigné e spéciale à laquelle la correspondance doit être envoyée.

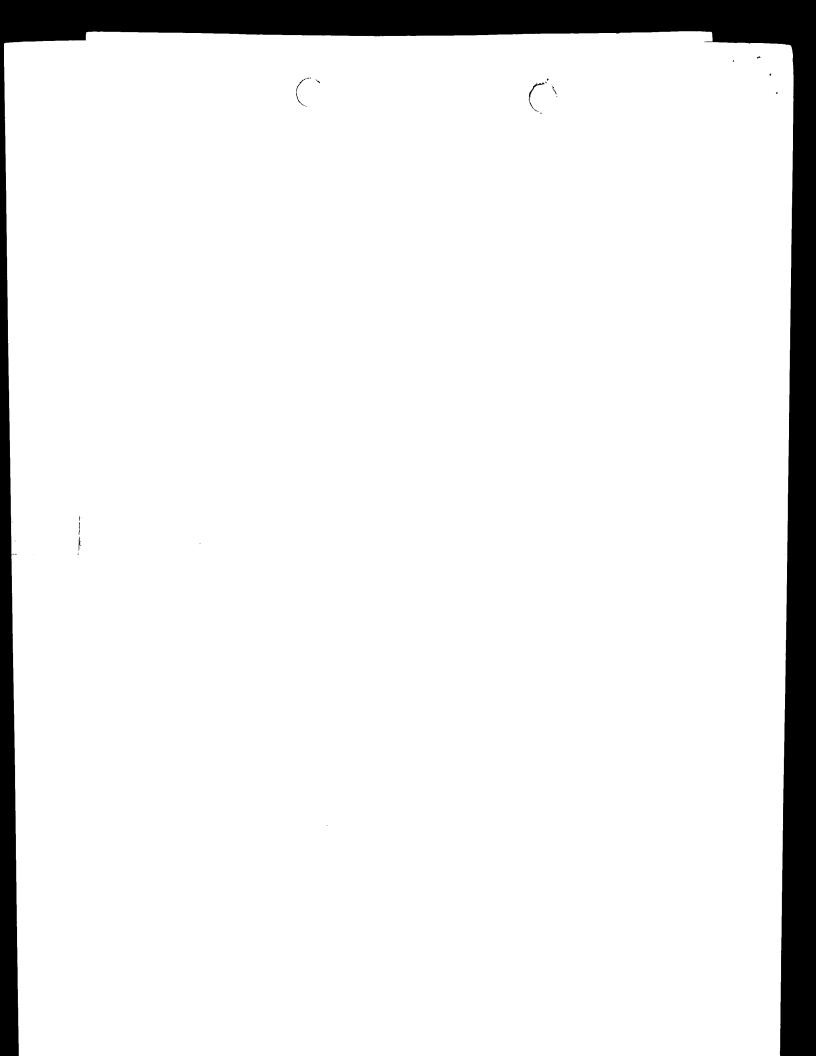


Suite du cadre n° III AUTRES DEPOSANTS OU (AUTRES) INVENTEURS					
Si aucun des sous-cadres suivants n'est utilisé, cette fe					
Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays. Le pays de l'adresse indiquée dans ce cadre est l'Etat où le déposant a son domicile si aucun domicile n'est indiqué ci-dessous.)  Cette personne est :					
Didier JUHUE	déposant seulement				
89ter, rue Edouard Vaillant 92300 LEVALLOIS-PERRET	déposant et inventeur				
FRANCE	inventeur seulement (Si cette case est cochée, ne pas remplir la suite.)				
Nationalité (nom de l'Etat) : FR	Domicile (nom de l'Etat): FR				
Cette personne est déposant pour : tous les Etats désignés les Etats désignés les Etats-Unis d'Ame					
Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une pers officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le n l'adresse indiquée dans ce cadre est l'Etat où le déposant a son domici indiqué ci-dessous.)	onne morale, désignation om du pays. Le pays de le si aucun domicile n'est				
Jean-Marc CORPART	déposant seulement				
3, allée des Erables 95110 SANNOIS	déposant et inventeur				
FRANCE	inventeur seulement				
·	(Si cette case est cochée, ne pas remplir la suite.)				
Nationalité (nom de l'Etat) : FR	Domicile (nom de l'Etat): FR				
Cette personne est déposant pour : tous les Etats désignés tous les Etats désignés les Etats-Unis d'Ame	és sauf les Etats-Unis d'Amérique les Etats indiqués dans le cadre supplémentaire				
Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une pers officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le n l'adresse indiquée dans ce cadre est l'Etat où le déposant a son domici	onne morale, désignation om du pays. Le pays de le si aucun domicile n'est Cette personne est :				
indiqué ci-dessous.)	déposant seulement				
	déposant et inventeur				
·	inventeur seulement (Si cette case est cochée, ne				
	pas remplir la suite.)				
Nationalité (nom de l'Etat) :	Domicile (nom de l'Etat):				
Cette personne est déposant pour : tous les Etats désignés tous les Etats désignés les Etats-Unis d'Am	érique seulement le cadre supplémentaire				
Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une pers officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le n l'adresse indiquée dans ce cadre est l'Etat où le déposant a son domicindiqué ci-dessous.)	onne morale, désignation om du pays. Le pays de le si aucun domicile n'est Cette personne est:				
muque ci-dessous.)	déposant seulement				
	déposant et inventeur				
	inventeur seulement				
,	(Si cette case est cochée, ne pas remplir la suite.)				
Nationalité (nom de l'Etat) :	Domicile (nom de l'Etat):				
Cette personne est déposant pour : tous les Etats tous les Etats désignés les Etats-Unis d'Am					
D'autres déposants ou inventeurs sont indiqués sur une autre feuille annexe.					



		n° V					Alcar	
Les	Les désignations suivantes sont faite formément à la règle 4.9.a) (cocher les cases appringuées; une au moins doit l'être):					le cac		
Bre	vet	rég	ional	.>.a)	(COCI	ner	r les cases appropriées; une au moins doit l'être):	
	AP Brevet ARIPO: GH Ghana, GM Gambie, KE Kenya, LS Lesotho, MW Malawi, SD Soudan, SL Sierra Leone SZ Swaziland, UG Ouganda, ZW Zimbabwe et tout autre Etat qui est un Etat contractant du Protocole de Harare et du PC							
	X	Moldova, RU Fédération de Russie, T.I. Tadikintan, T.M. R. K.K. Kirghizistan, KZ Kazakhstan, MD République de						
	X	EP	Brevet européen: AT Autriche, BE Belgique, DK Danemark, ES Espagne, FI Finlande, FR LU Luxembourg, MC Monaco, NL Pays-Bas, PT Convention sur le brevet européen et du PCT	Brevet européen: AT Autriche, BE Belgique, CH et LI Suisse et Liechtenstein, CY Chypre, DE Allemagne, DK Danemark, ES Espagne, FI Finlande, FR France, GB Royaume-Uni, GR Grèce, IE Irlande, IT Italie.				
	OA Brevet OAPI: BF Burkina Faso, BJ Bénin, CF République centrafricaine, CG Congo, CI Côte d'Ivoire CM Cameroun, GA Gabon, GN Guinée, GW Guinée-Bissau, ML Mali, MR Mauritanie, NE Niger, SN Sénégal de protection ou de traitement est souhaitée, le préciser sur la ligne pointillée)  Brevet national (si une autre forme de protection ou de traitement est souhaitée, le préciser sur la ligne pointillée)  Brevet national (si une autre forme de protection ou de traitement est souhaitée, le préciser sur la ligne pointillée)					i'OAPI et un État contractant du PCT (si une autre forme		
Brev	vet:	nati	- Late (in the day e forme we protection ou de traitement est s	ouhai	tée. le	e Di	réciser sur la lione nointillée)	
] "	_		Limitats atabes utilis	X	L	Ŕ	Liberia	
		ΑL	Albanie	×	-		Lesotho	
[2	3	AM	Arménie	X	L	т	Lituanie	
[	3	ΑT	Autriche	X			Luxembourg	
2		ΑU	Australie	X			•	
[ E	3	ΑZ	Azerbaïdjan	=			Lettonie	
	3		Bosnie-Herzégovine	X	14	שו	République de Moldova	
[X	7	BB	Barbade	X	IV.	IG 	Madagascar	
l k	=			X	M	IK	Ex-République yougoslave de Macédoine	
IX	_	DD	Bulgarie					
K	_	DV	Brésil	X			Mongolie	
			Bélarus	X	M	W	Malawi	
X	-		Canada	X	M	X	Mexique	
X	-		et LI Suisse et Liechtenstein	X	N	0	Norvège	
×		CN	Chine	X			Nouvelle-Zélande	
×	l	CU	Cuba	×	ΡI		Pologne	
X		CZ	République tchèque	×	PI	r	Portugal	
X	:	DE	Allemagne	X	_		Roumanie	
X	]	DK	Danemark	X				
X	] ]	EE	Estonie	X			Fédération de Russie	
X			Espagne					
X		FI	Finlande	X			Suède	
X		. –	Royaume-Uni	X	SG		Singapour	
X			Grenade	X	SI		Slovénie	
X				X	SK		Slovaquie	
	•	GE.	Géorgie	×	SL	,	Sierra Leone	
X	•	GH	Ghana	X	TJ		Tadjikistan	
X			Gambie	X	TN	1	Turkménistan	
×	F	HR	Croatie	X	TR	١	Turquie	
X		U	Hongrie	X	TT		Trinité-et-Tobago	
X	I	D	Indonésie	X		. 1	Ukraine	
X	I	L	Israël	X	UG		Ouganda	
X	I	N	Inde		TIC	' '	Ouganda	
X	I		Islande	X	03		États-Unis d'Amérique	
X				יכח				
X	_		Japon	X	UΖ	•	Ouzbékistan	
X)		C	Kenya	×	VN	,	Viet Nam	
	T.	. V	Kirghizistan	X	YU	7	Yougoslavie	
X	K		République populaire démocratique de Corée .	X	ZA	A	Afrique du Sud	
				X	ZW	7 2	Zimbabwe	
X	K	$\mathbf{R}$	République de Corée	Case				
X	K	<b>Z</b> :	Kazakhstan	parti	es au	ı P	vées pour la désignation d'États qui sont devenus CT après la publication de la présente feuille :	
X	L	C	Sainte-Lucie				•	
X	L	K	Sri Lanka	=		• •	•••••	
<u> </u>				<u> </u>	· · · ·	٠.		

Déclaration concernant les désignations de précaution: outre les désignations faites ci-dessus, le déposant fait aussi conformément à la règle 4.9.b) toutes les désignations qui seraient autorisées en vertu du PCT, à l'exception de toute désignation indiquée dans le cadre supplémentaire comme étant exclue de la portée de cette déclaration. Le déposant déclare que ces désignations additionnelles sont faites sous réserve de confirmation et que toute désignation qui n'est pas confirmée avant l'expiration d'un délai de 15 mois à compter de la date de priorité doit être considérée comme retirée par le déposant à l'expiration de ce délai. (Pour confirmer une désignation, il faut déposer une déclaration contenant la désignation en question et payer les taxes de désignation et de confirmation. La confirmation doit pawenir à l'office



Cette feuille ne fait pas partie de la demande internationale ni ne compte comme une feuille de celle-ci.

## PCT

Réservé à l'office récepteur FEUILLE DE CALCUL DES TAXES Annexe de la requête Demande internationale nº Référence du dossier du déposant ou du mandataire TS/VN - AM 1387 Timbre à date de l'office récepteur Déposant **CALCUL DES TAXES PRESCRITES** 1. TAXE DE TRANSMISSION T 2. TAXE DE RECHERCHE . . . . . . . . . . . . . . . 6198,79 S Recherche internationale à effectuer par (Si plusieurs administrations chargées de la recherche internationale sont compétentes en ce qui concerne la demande internationale, inscrire le nom de celle qui est choisie pour la recherche internationale.) 3. TAXE INTERNATIONALE Taxe de base La demande internationale contient 12 30 premières feuilles . 2709.10 feuilles suivantes montant additionnel Additionner les montants portés dans les cadres b1 et b2 et inscrire le total dans le cadre B . . . 2709.10 В Taxes de désignation La demande internationale contient 77 designations. x 623,16 6231.6 nombre de taxes de montant de la taxe de désignation désignation dues (maximum 10) Additionner les montants portés dans les cadres B et D, et 8940,7 I TAXE AFFÉRENTE AU DOCUMENT DE PRIORITÉ (le cas échéant) . 100 P 5. TOTAL DES TAXES DUES Additionner les montants portés dans les cadres T, S, I et P, et inscrire le résultat dans le cadre TOTAL TOTA Les taxes de désignation seront payées ultérieurement. MODE DE PAIEMENT autorisation de débiter un compte traite bancaire coupons de dépôt (voir ci-dessous) chèque espèces autres (préciser): mandat postal timbres fiscaux AUTORISATION CONCERNANT UN COMPTE DE DÉPÔT (les offices récepteurs ne permettent pas tous l'utilisation de ce mode de paiement) L'office récepteur/ est autorisé à débiter mon compte de dépôt du total des taxes indiqué ci-dessus. (cette case ne peut être cochée que si les conditions relatives aux comptes de dépôt établies par l'office

306

Numéro du compte de dépôt

récepteur le permettent) est autorisé à débiter mon compte de dépôt de tout montant manquant - ou à le

est autorisé à débiter mon compte de dépôt du montant de la taxe afférente à l'établissement du document

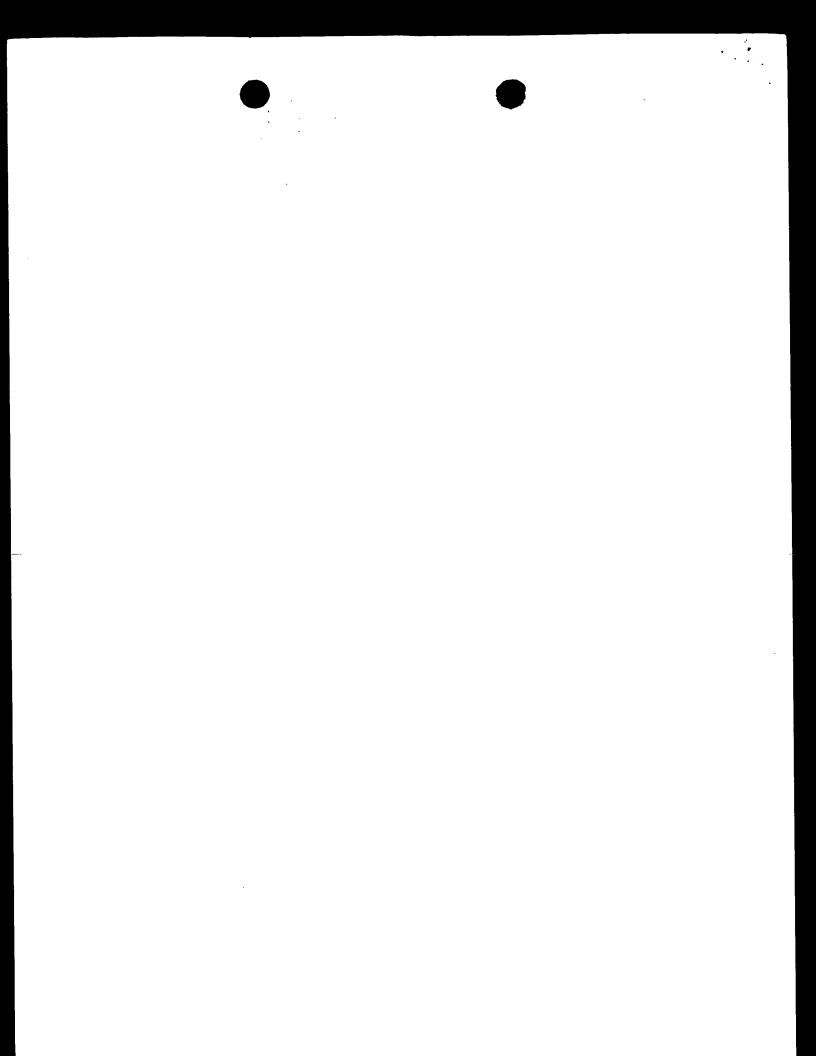
Signature

créditer de tout excédent - dans le paiement du total des taxes indiqué ci-dessus.

de priorité et à sa transmission au Bureau international de l'OMPI.

8 novembre 1999

Date (jour/mois/année)



## TRAITE DE COPERATION EN MATIERE

· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL			
PCT	Destinataire:			
NOTIFICATION D'ELECTION (règle 61.2 du PCT)	Assistant Commissioner for Patents United States Patent and Trademark Office Box PCT Washington, D.C.20231 ETATS-UNIS D'AMERIQUE			
Date d'expédition (jour/mois/année)	the distance for			
02 octobre 2000 (02.10.00)	en sa qualité d'office élu			
Demande internationale no	Référence du dossier du déposant ou du mandataire			
PCT/FR99/02744	TS/VN-AM1387			
Date du dépôt international (jour/mois/année) 09 novembre 1999 (09.11.99)	Date de priorité (jour/mois/année) 13 novembre 1998 (13.11.98)			
	10 Hovelhale 1000 (1017 Hos)			
Déposant Deposit de la constant de l				
TEMBOU NZODIE, Denis etc				
TEMBOU NZUDIE, Denis etc  1. L'office désigné est avisé de son élection qui a été faite:    X   dans la demande d'examen préliminaire international présentée à l'administration chargée de l'examen préliminaire international le:   31 mai 2000 (31.05.00)       dans une déclaration visant une élection ultérieure déposée auprès du Bureau international le:   2. L'élection   X   a été faite				
Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse	Fonctionnaire autorisé  Yolaine CUSSAC			

Ġ

no de téléphone: (41-22) 338.83.38

Expéditeur : le BUREAU INTERNATIONAL

## PCT Destinataire: European Patent Office Branch at The Hague The Hague The Hague PAYS-BAS

COMMUNICATION POUR DES CAS NON PREVUS DANS D'AUTRES FORMULAIRES	The Hague PAYS-BAS
Date d'expédition (jour/mois/année)	1
03 juillet 2000 (03.07.00)	
Référence du dossier du déposant ou du mandataire TS/VN-AM1387	DELAI DE REPONSE Voir le paragraphe 1 ci-après
Demande internationale n° PCT/FR99/02744	Date du dépôt international (jour/mois/année) 09 novembre 1999 (09.11.99)
Déposant ELF ATOC	CHEM S.A.
DELAI DE REPONSE : mois/jours à compt	ton de la data d'armédicion indiquée plus hout
AUCUNE REPONSE N'EST EXIGEE. Voir toutefois	ci-apres
COMMUNICATION IMPORTANTE	
POUR INFORMATION SEULEMENT	
COMMUNICATION:  Lors de la reception, le 23 juin 2000, par le Bureau International ». Il a ete constate, que le Nom du Deposa dans la requete ( Elf Atochem S.A. et Atofina ). Veuille	nt et du Mandataire etaient different de ceux mentionnes
	,

Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse n° de télécopieur (41-22) 740.14.35 Fonctionnaire autorisé

Sean Taylor

n° de téléphone (41-22) 338.83.38

## TRAITE D'COOPERATION EN MATIEF DE BREVETS

	Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL			
PCT	Destinataire:			
NOTIFICATION DE L'ENREGISTREMENT D'UN CHANGEMENT  (règle 92bis.1 et instruction administrative 422 du PCT)  Date d'expédition (jour/mois/année) 02 octobre 2000 (02.10.00)	ATOFINA Sarraf, Tarek Département Propriété Industrielle Cours Michelet - La Défense 10 F-92091 Paris La Défense Cedex FRANCE			
Référence du dossier du déposant ou du mandataire TS/VN-AM1387	NOTIFICATION IMPORTANTE			
Demande internationale no PCT/FR99/02744	Date du dépôt international (jour/mois/année) 09 novembre 1999 (09.11.99)			
1. Les renseignements suivants étaient enregistrés en ce qui c	— — — — — — — — — — — — — — — — — — —			
X le déposant l'inventeur	le mandataire le représentant commun			
Nom et adresse ELF ATOCHEM S.A.	Nationalité (nom de l'Etat)  FR  FR  FR  FR			
4/8, cours Michelet F-92800 Puteaux FRANCE	no de téléphone			
	no de télécopieur			
	no de téléimprimeur			
2. Le Bureau international notifie au déposant que le changem	ent indiqué ci-après a été enregistré en ce qui concerne:			
la personne X le nom l'adres	se la nationalité le domicile			
Nom et adresse	Nationalité (nom de l'État) Domicile (nom de l'État)  FR FR			
ATOFINA 4/8, cours Michelet F-92800 Puteaux	no de téléphone			
FRANCE	no de télécopieur			
	no de téléimprimeur			
3. Observations complémentaires, le cas échéant: Ce changement s'applique également au représentant commun.				
4. Une copie de cette notification a été envoyée:				
X à l'office récepteur	aux offices désignés concernés			
à l'administration chargée de la recherche international	e X aux offices élus concernés			
X à l'administration chargée de l'examen préliminaire inte	ernational autre destinataire:			
Bureau international de l'OMPI	Fonctionnaire autorisé:			
34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse	Yolaine CUSSAC			
no de télécopieur (41-22) 740.14.35	no de téléphone (41-22) 338 83 38			

•		

215

## TRAITE DE COOPERATION EN MATIEF DE BREVETS

**PCT** 

\_\_\_\_\_

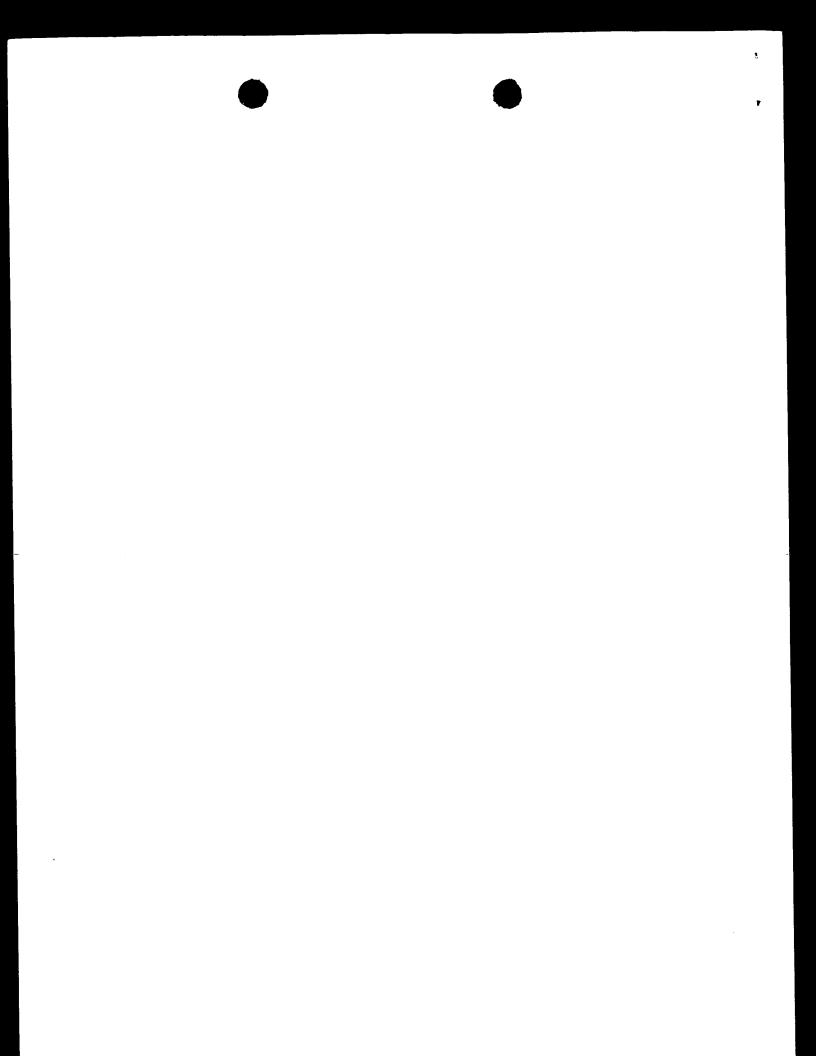
REC'D 1 2 FEB 2001

PCT

## RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

(article 36 et règle 70 du PCT)

Référen	ce du c	dossier du déposant ou du	T				
TS/VN	ure -AM1	387	POUR SUITE A	DONNER	voir la notifi préliminaire	ication de transmission du rapport d'examen e international (formulaire PCT/IPEA/416)	
		nationale n°	Date du dépot interna	ational (jour/mo	ois/année)	Date de priorité (jour/mois/année)	
PCT/F			09/11/1999	13/11/1998			
Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB							
<u> </u>							
Déposan		7	,				
ELF AT	OCH	EM S.A. et al. ATOF	INA				
1. Le p	réser	nt rapport d'examen prélimi nal, est transmis au dépos	naire international, é ant conformément à	tabli par l'adi l'article 36.	ministaratio	n chargée de l'examen préliminaire	
2. Ce F	RAPP	ORT comprend 6 feuilles, y	y compris la présent	e feuille de co	ouverture.		
						s revendications ou des dessins qui ont nant des rectifications faites auprès de	
		nistration chargée de l'exa histratives du PCT).	men préliminaire inte	ernational (vo	oir la règle 7	70.16 et l'instruction 607 des Instructions	
Ces	anne	ces comprennent feuilles.					
3. Le pr	ésent	rapport contient des indica	ations relatives aux p	ooints suivan	ts:	j	
1	×	Base du rapport					
11		Priorité					
III	III Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle						
IV		Absence d'unité de l'inver	ntion				
V		Déclaration motivée selor	l'article 35(2) quant	à la nouvea	uté, l'activite	é inventive et la possibilité	
VI		d'application industrielle; d Certains documents cités	citations et explicatio	ons à l'appui (	de cette dé	claration	
VII		Irrégularités dans la dema					
VIII	$\boxtimes$	Observations relatives à la	a demande internation	onale			
						j	
)ate de nré	contat	ion de la demanda di					
nternationa	je je	ion de la demande d'examen p	relitinaire -	Date d'achè	ement du pr	ésent rapport	
31/05/200	00			08.02.2001		·	
om et adre	esse po	ostale de l'administration chargire international:	ée de	Fonctionnair	e autorisé		
		européen des brevets				a state of the sta	
<i>9</i> ))	D-802	298 Munich 49 89 2399 - 0 Tx: 523656 ep		Rouault, Y			
	Fax:	+49 89 2399 - 4465	inu a	Nº da tálánh	no : 40 00 0	000 000 4	
N° de téléphone +49 89 2399 8524							



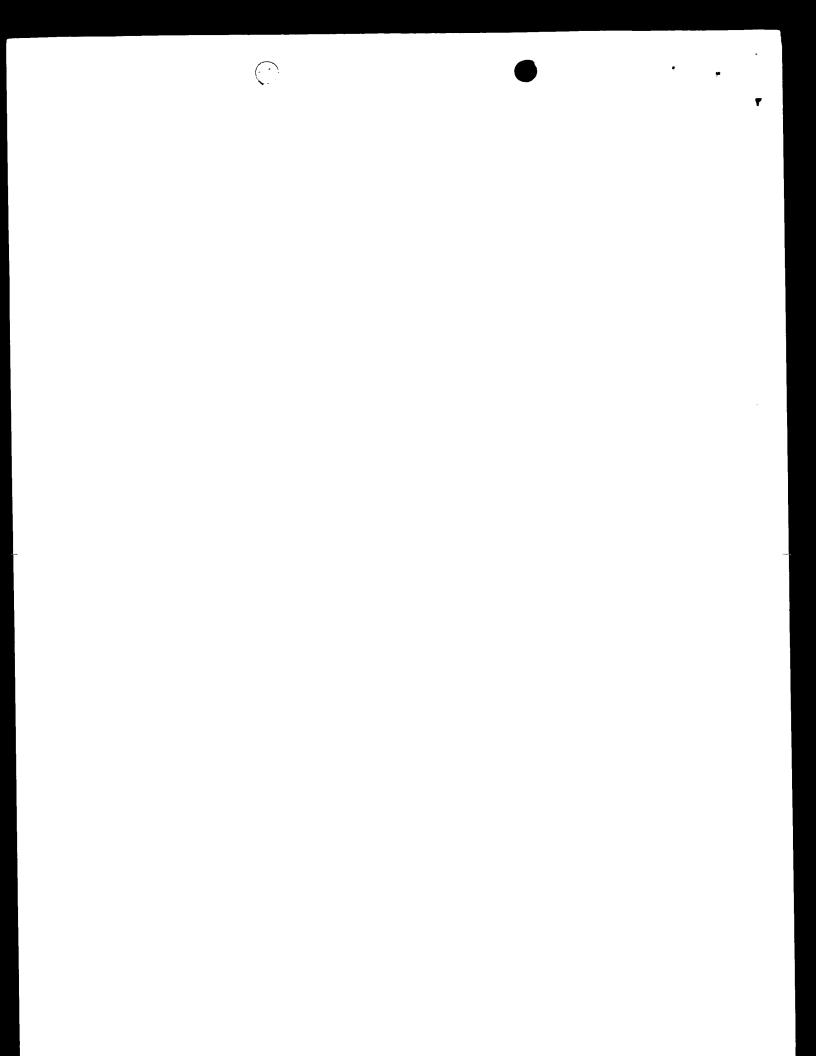
# Translation INTERN

PATENT COOPERATION TREATY

PCT
INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

OCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference		
TS/VN-AM1387	FOR FURTHER ACTION	SeeNotificationofTransmittalofInternational Celimir Examination Report (Form PCT/IPEA/416)
International application No.	International filing date (day/m	
PCT/FR99/02744	09 November 1999 (09	9.11.99) 13 November 1998 (13.11.98
International Patent Classification (IPC) or n C08F 220/24	ational classification and IPC	
Applicant	ATOFINA	
This international preliminary examinand is transmitted to the applicant account.	nation report has been prepared b cording to Article 36.	by this International Preliminary Examining Authority
2. This REPORT consists of a total of	6 sheets, including	this cover sheet.
This report is also accompanie amended and are the basis for 70.16 and Section 607 of the A	ed by ANNEXES, i.e., sheets of the this report and/or sheets containing the this report and/or sheets containing the this report and the this repo	he description, claims and/or drawings which have been grectifications made before this Authority (see Ruthe PCT).
These annexes consist of a total	al of sheets.	
3. This report contains indications relating	ng to the following items:	
I Basis of the report		
II Priority		
		nventive step and industrial applicability
IV Lack of unity of inven		
citations and explanation	nder Article 35(2) with regard to a ons supporting such statement	novelty, inventive step or industrial applicability;
VI Certain documents cite	:d	
VII Certain defects in the in	nternational application	
VIII Certain observations or	the international application	
Date of submission of the demand	Date of con	npletion of this report
31 May 2000 (31.05.00)	)	08 February 2001 (08.02.2001)
lame and mailing address of the IPEA/EP	Authorized	officer
acsimile No.	Tolombarra	M.

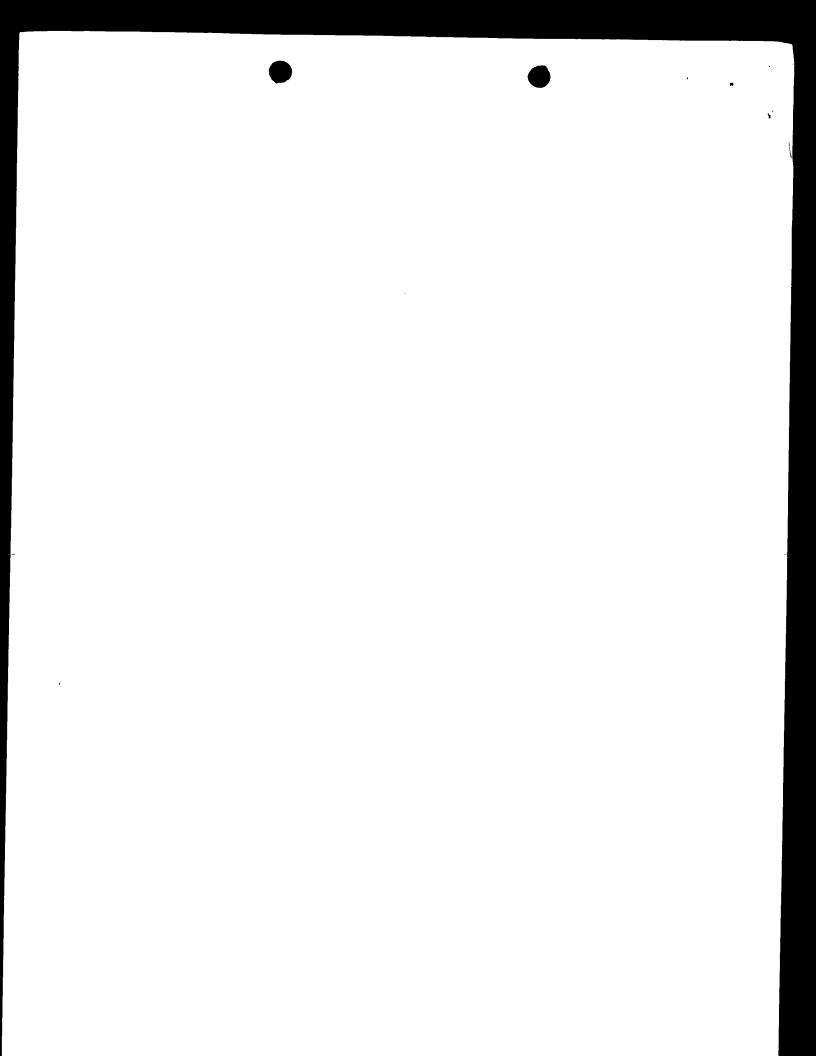


International application No.

### PCT/FR99/02744

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

I. Basi	s of the report			
1. Wit	h regard to the elements of t	he international application:*		
	the international applicati	on as originally filed		
	the description:			
	pages	1-10		_ , as originally filed
1	pages			filed with the demand
	pages		, filed with the letter of	
	the claims:			
_	pages	1-7		_, as originally filed
	pages		, as amended (together with any stater	ment under Article 19
	pages		,	filed with the demand
	pages		_, filed with the letter of	
	the drawings:			
_	pages			_ , as originally filed
				filed with the demand
	pages		_, filed with the letter of	
	the sequence listing part of	the description:		
_				, as originally filed
			,	
	pages		, filed with the letter of	
3. W pro	international application was ese elements were available of the language of a translat the language of publicati the language of the tran or 55.3).  ith regard to any nucleotic eliminary examination was call contained in the internation filed together with the infurnished subsequently to furnished subsequently to the statement that the international application.  The statement that the been furnished.	s filed, unless otherwise indicated to furnished to this Authority in the tion furnished for the purposes of in on of the international application (slation furnished for the purposes de and/or amino acid sequence arried out on the basis of the sequence to the purpose ternational application in written form. The ternational application in computer to this Authority in written form. To this Authority in computer readable subsequently furnished written as filed has been furnished.	following language  International search (under Rule 23.1(b)).  Sunder Rule 48.3(b)).  of international preliminary examination (  de disclosed in the international application (  de listing:  readable form.	which is: under Rule 55.2 and/ ion, the international
in an	the description, p the claims, Nos. the drawings, she This report has been esta beyond the disclosure as placement sheets which have this report as "originally of 70.17).	filed, as indicated in the Supplemer  been furnished to the receiving O  filed" and are not annexed to the	ments had not been made, since they have htal Box (Rule 70.2(c)).**  The specific of the speci	icle 14 are referred to endments (Rule 70.16
ĺ				



## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FR99/02744

111. Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
<ol> <li>The questions whether the claimed invention appears to be novel, to involve an inventive step (to be non obvious), or to industrially applicable have not been examined in respect of:</li> </ol>
the entire international application.
claims Nos.
because:
the said international application, or the said claims Nos
• the description of the descrip
the description, claims or drawings (indicate particular elements below) or said claims Nosare so unclear that no meaningful opinion could be formed (specify):
See Supplemental Box
the claims, or said claims Nos are so inadequately supported
the claims, or said claims Nos. by the description that no meaningful opinion could be formed.  are so inadequately supported
no international search report has been established for said claims Nos.
A meaningful international preliminary examination cannot be carried out due to the failure of the nucleotide and/or amino acid sequence listing to comply with the standard provided for in Annex C of the Administrative Instructions:
the written form has not been furnished or does not comply with the standard.
the computer readable form has not been furnished or does not comply with the standard.

		· .
<u>.</u> .		-

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No. PCT/FR 99/02744

Supplemental Box III

(To be used when the space in any of the preceding boxes is not sufficient)

Continuation of:

The method of carrying out the invention described on page 3, is not covered in the claims.

The invention contains, according to page 3, line 36, 0.1 of 15% by weight of at least one polar monomer (C), the said polar monomer being described on page 4, lines 17 to 21.

Claim 1, which does not cite the use of at least one polar monomer (C), whereas the description appears to indicate that it is an essential feature of the invention, describes the use of 0.1 to 15% by weight of a monomer selected from acrylamide and its derivatives such as the N-methylol acrymalide. However, on page 4, lines 22-25, acrylamide and its derivatives such as the N-methylol acrylamide are defined as crosslinking agents whose role ("crosslinking agents are generally used", page 4, line 22) appears not to be essential to the invention.

This inconsistency between the claims and the description leaves a doubt on the subject matter for which protection is sought. Hence, the claims are not clear PCT Article 6).

It is not possible to determine if, in fact, the invention contains an organic cosolvent or not.

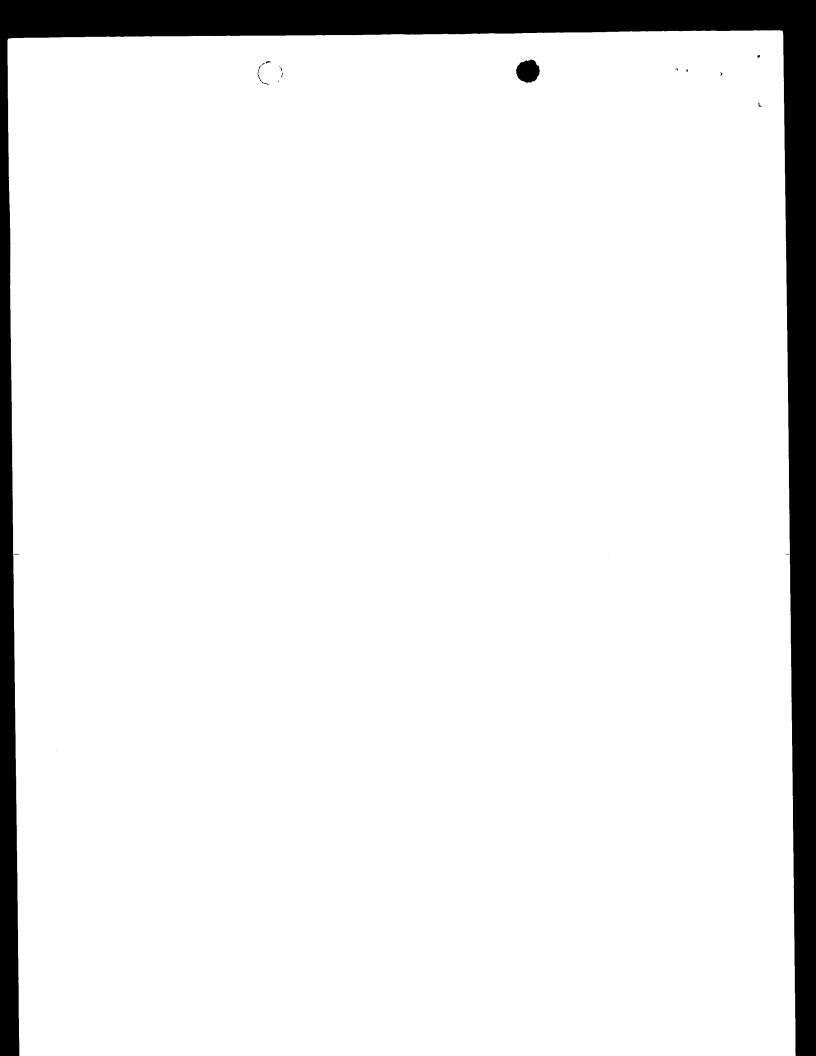
According to the description, there are no volatile organic compounds (page 2, lines 26, 27; page 2, line 32; page 3, line 14), and the description, does not specifically indicate any cosolvent by name.

On the other hand, Claim 1 confirms the possible presence of an organic cosolvent whose content should be less than 0.2% by weight, even though the process by "mini-



International application No. PCT/FR 99/02744

C	Supplemental Box III To be used when the space	in any	of the preceding boxe	s is not sufficient)	•	
C	Continuation of:					
	emulsion"	is	used			



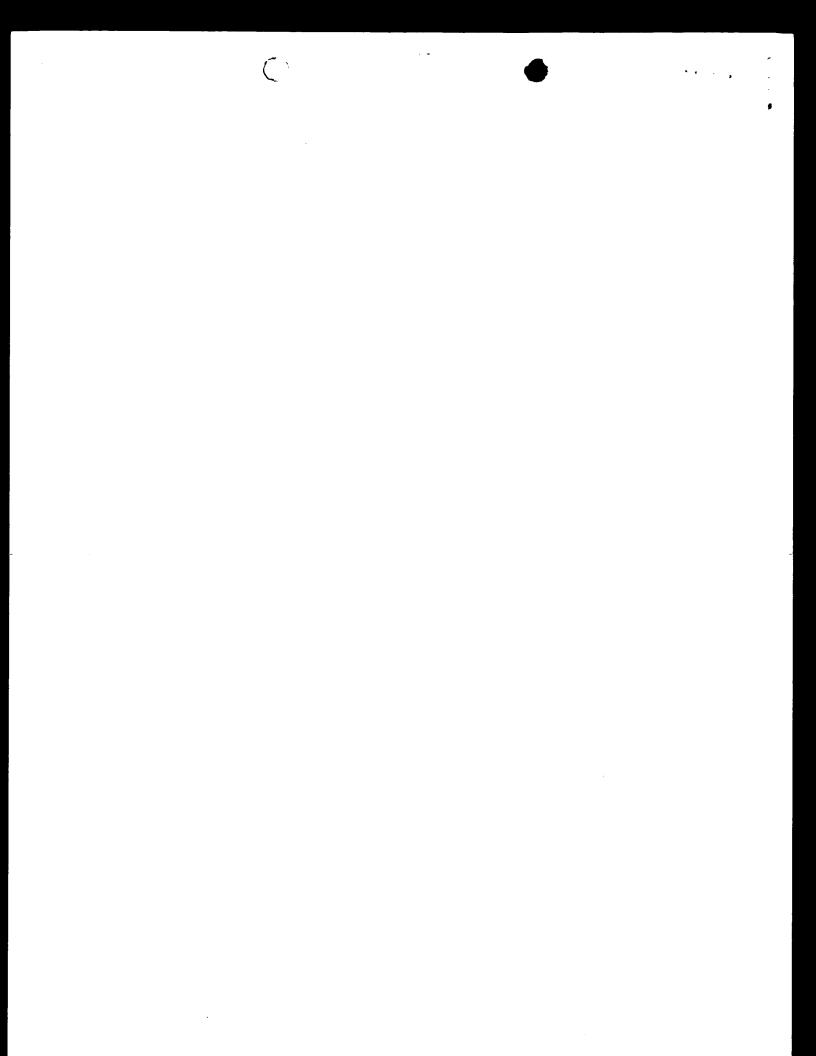
## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/FR 99/02744

VIII.	Certain observa	itions on the	international	application
-------	-----------------	---------------	---------------	-------------

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

The word "miniemulsion" used in Claim 1 is vague and ambiguous, and leaves a doubt with regard to the meaning of the technical feature it refers to. The subject matter of the said claim is not, therefore, clearly defined.





		. And
A DOCPHOENIX		Juplan
APPL PARTS	NPL	CTNF
AITETARTO	Non-Patent Literature	Count Non-Final
IMIS	OATH	CTRS
Internal Misc. Paper	Oath or Declaration	Count Restriction
LET	PET.	EXIN
Misc. Incoming Letter	Petition	Examiner Interview
371P	RETMAIL	M903
PCT Papers in a 371Application	Mail Returned by USPS	DO/EO Acceptance
A	SEQLIST	M905
Amendment Including Elections	Sequence Listing	DO/EO Missing Requirement
ABST	Specification SPEC	NFDR
Abstract	Specification	Formal Drawing Required
ADS	SPEC NO	NOA
Application Data Sheet	Specification Not in English	Notice of Allowance
AF/D	TRNA	PETDEC
Affidavit or Exhibit Received	Transmittal New Application	Petition Decision
APPENDIX		
Appendix		
Artifact ARTIFACT	OUTGOING	INCOMING
BIB	CTMS	AP.B
Bib Data Sheet	Misc. Office Action	Appeal Brief
CLM	1449 Signed 1449	C.AD
Claim	Signed 1449	Change of Address
COMPUTER	892	N/AP
Computer Program Listing	892	Notice of Appeal
CRFL	ABN	PA
All CRF Papers for Backfile	Abandonment	PA Change in Power of Attorney
DIST	APDEC	REM
Terminal Disclaimer Filed	Board of Appeals Decision	Applicant Remarks in Amendment
DRW (, /	APEA	XT/
Drayings,	Examiner Answer	Extension of Time filed separate
11/05/01 FOR 26	CTAV	
Foreign Reference	Count Advisory Action	
/ FRPR	•	
EDED 1	CTFO	
Foreign Priority Papers	COUNT Ex parte Quayle	
	CTEQ Count Ex parte Quayle CTFR	File Wrapper

#### 

File Wrapper
File Wrapper Claim
IIFWFile Wrapper Issue Information
SRFW File Wrapper Search Info

	·	